

ДЕЗАКТИВАЦИЯ И АКТИВАЦИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ЖИДКОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ ТРИС(ГИДРОКСИМЕТИЛ)ФОСФИНА

© Л. И. Греков

Волгоградский государственный технический университет
400005, г. Волгоград, пр. В. И. Ленина, д. 28
E-mail: leonid.grekov@list.ru

Поступила в Редакцию 30 сентября 2020 г.
После доработки 18 июня 2021 г.
Принята к публикации 18 июня 2021 г.

Методами квантовой химии определены термодинамические параметры, константы равновесия реакций дезактивации хлорида никеля(II) фосфином, синтеза гидроксиметилфосфинов и возможные структуры смешаннолигандных комплексов хлоридов Ni(II), Pd(II) и Pt(II) в условиях жидкофазного каталитического синтеза трис(гидроксиметил)фосфина. Расчеты выполнены методом теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала плотности (B3LYP) и базисного набора (LANL2DZ) с учетом эффектов гидратации. Результаты расчетов позволили сформировать представление о первичном акте взаимодействия фосфина и формальдегида в присутствии катализаторов.

Ключевые слова: гидроксиметилирование фосфина; металлокомплексные катализаторы, трис(гидроксиметил)фосфин, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0044461821070148

Фосфин является универсальным сырьем для получения химически устойчивых фосфорорганических соединений с Р—С-связями. Взаимодействием РН₃ с формальдегидом получают трис(гидроксиметил)фосфин — основу для синтеза различных фосфорорганических соединений [1].

В отсутствие катализатора взаимодействие сжиженного РН₃ и формальдегида приводит к получению трис(гидроксиметил)фосфина с высоким выходом [2–4], однако такой способ синтеза сложен (температура до 100°C, давление до 5.44 МПа) и небезопасен, в особенности при увеличении масштабов производства.

Известен способ жидкофазного получения трис(гидроксиметил)фосфина взаимодействием газообразного РН₃ с водным раствором формальдегида при температуре от –3 до +30°C в присутствии металлов Pt, Pd, Cd, Co, Fe или их солей (преимущественно хлоридов) по (суммарной) реакции [5]



Недостатками этого метода являются низкие каталитическая активность и селективность используемых катализаторов. К тому же обнаружено снижение активности (дезактивация) катализаторов и скорости поглощения РН₃ в ходе синтеза [5].

Цель работы — квантово-химическое исследование процессов дезактивации и активации металлокомплексных катализаторов в жидкофазном синтезе трис(гидроксиметил)фосфина.

Экспериментальная часть

Квантово-химические расчеты термодинамических параметров реакций и структур комплексов проводили методом теории функционала плотности DFT [6] с использованием гибридного функционала плотности B3LYP и базисного набора LANL2DZ (программа Gaussian 09). Учет влияния растворителя (воды) осуществляли с использованием молекулярно-континуальной модели сольватации Томаси (Polarizable Continuum Model), в которой

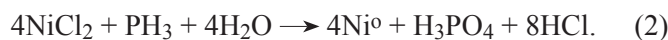
часть молекул растворителя включали в расчетную квантово-химическую схему в явном виде, а диэлектрическое окружение ($\epsilon = 78.4$) частицы (молекулы или иона) учитывали в рамках самосогласованной модели реактивного поля (Self-Consistent Reaction Field) [7, 8].

Графические изображения геометрических структур комплексов выполнены при помощи программы ChemCraft, в качестве входных параметров использованы координаты атомов, полученные в квантово-химических расчетах.

Обсуждение результатов

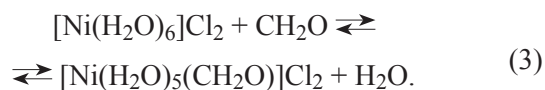
В отсутствие катализаторов скорость реакции газообразного PH_3 и формальдегида невелика. Для получения трис(гидроксиметил)фосфина из-за особенностей химических свойств PH_3 основной или кислотный катализ применить невозможно, а скорость реакции в присутствии металлокомплексных катализаторов оказалась в действительности низка [1, 9, 10]. Более того, данный процесс осложняется дезактивацией металлокомплексных катализаторов [5].

Фосфин — сильный восстановитель [11]. Однако он не окисляется с заметной скоростью ни одним из известных акцепторов электронов, но в присутствии некоторых солей, прежде всего хлоридов Cu^{2+} , Fe^{3+} , Au^{3+} , V^{5+} , Pt^{4+} , Pd^{2+} , скорость окисления PH_3 весьма высока. Процесс дезактивации катализатора, вероятно, состоит из взаимодействия PH_3 с хлор-анионами в комплексах хлоридов Pt, Pd или Ni с PH_3 и последующего распада комплекса с образованием конечных продуктов реакции [11, 12]



При моделировании процесса дезактивации катализатора не учитывали возможность образования

смешаннолигандного комплекса $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{CH}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ по реакции



Термодинамические параметры образования комплекса (при стандартных условиях), рассчитанные квантово-химическими методами, составляют: энтальпия $\Delta H = -8.806$ кДж·моль⁻¹, энтропия $\Delta S = -32.731$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹, энергия Гиббса $\Delta G = 0.953$ кДж·моль⁻¹, константа равновесия $K_p = 0.68$. Так как энергия Гиббса имеет положительное значение и $K_p < 1$ ($K_p = 0.68$), то равновесие реакции (3) смещено в сторону образования исходных продуктов.

Константа устойчивости комплекса $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{CH}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ имеет достаточно малое значение и составляет $\sim 1.3 \cdot 10^{-2}$, что свидетельствует о нестабильности этого соединения в растворе [13].

Процесс дезактивации катализатора NiCl_2 является экзотермическим (табл. 1). Значения энтальпии, энтропии и энтропийных факторов отрицательны, и с повышением температуры в исследуемом интервале их значения закономерно уменьшаются. С повышением температуры значения энергии Гиббса возрастают, величины констант равновесия уменьшаются. Термодинамически дезактивация катализатора NiCl_2 разрешена, и равновесие смещено в сторону образования конечных продуктов.

В работе [14] показано, что водный раствор формальдегида содержит равновесную смесь ассоциированных соединений (метиленгликолей) — моногидрата HOCH_2OH (99.9%), неустойчивых в свободном состоянии, и полимергидратов $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ($n = 2-8$), устойчивых кристаллических соединений. Также в растворе всегда присутствует формальдегид в виде негидратированного мономера, но его равно-

Таблица 1

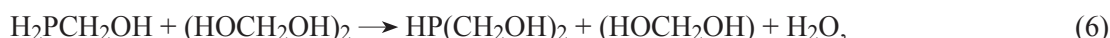
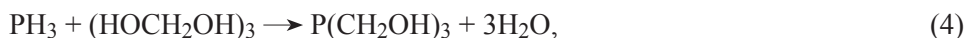
Результаты квантово-химических расчетов термодинамических характеристик процесса дезактивации катализатора NiCl_2 , расчетная схема DFT(B3LYP)/LANL2DZ с учетом влияния растворителя — воды, давление 0.1 МПа

| Температура, К | Энтальпия ΔH , кДж·моль ⁻¹ | Энтропия ΔS , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ | Энтропийный фактор $T \times \Delta S$, кДж·моль ⁻¹ | Энергия Гиббса ΔG , кДж·моль ⁻¹ | Константа равновесия реакции K_p |
|----------------|---|--|---|--|------------------------------------|
| 275 | -155.268 | -355.385 | -97.729 | -57.534 | $8.4 \cdot 10^{10}$ |
| 300 | -155.979 | -358.464 | -107.516 | -48.463 | $2.7 \cdot 10^8$ |
| 325 | -156.724 | -360.531 | -117.173 | -39.551 | $2.3 \cdot 10^6$ |
| 350 | -157.389 | -362.715 | -126.951 | -30.439 | $3.5 \cdot 10^4$ |
| 375 | -157.933 | -366.347 | -137.382 | -20.556 | $7.3 \cdot 10^2$ |

весная концентрация не превышает 0.1%. Анализ способности жидких органических соединений к формированию ассоциатов — молекулярных ансамблей различного строения и размеров дан в работе [15].

Из вышеизложенного следует, что синтез трис(гидроксиметил)фосфина может реализовываться по суммарной реакции (4), стадиями которой являются реакции (5)–(7), каждая из которых относится к реак-

циям бимолекулярного нуклеофильного присоединения Ad_N2 . Стадией, лимитирующей скорость синтеза трис(гидроксиметил)фосфина, предположительно является реакция (5) (образование гидроксиметилфосфина), стадии (6) и (7) [образование бис(гидроксиметил)фосфина и трис(гидроксиметил)фосфина] протекают быстрее [9]. В работе [16] установлены термодинамические параметры и дана оценка направленности реакций (4)–(7).



По-видимому, в начале процесса взаимодействия PH_3 и формальдегида (метиленгликоля) в присутствии катализатора — хлоридов Pt, Pd или Ni — протекают две конкурирующие между собой реакции: дезактивации катализатора (2) и образования гидроксиметилфосфина (5). Значения K_p реакции дезактивации катализатора (2) превышают аналогичные значения K_p реакции (5) (табл. 2). Оптимальный интервал температур проведения реакции взаимодействия PH_3 с формальдегидом в присутствии катализатора ~315–325 К [17–19]. В данном интервале температур значения K_p реакции дезактивации катализатора (2) превосходят аналогичные значения K_p реакций получения гидроксиметилфосфинов (5)–(7) и суммарной реакции (4) образования трис(гидроксиметил)фосфина. Таким образом, процесс дезактивации катализатора (2) является наиболее вероятным и фактически необратимым.

Ранее показано [17–19], что реакция PH_3 с формальдегидом (метиленгликолем) в присутствии $NiCl_2$ является автокаталитической. Зависимости накопле-

ния трис(гидроксиметил)фосфина от времени имели S-образный характер с начальным индукционным периодом, который сменялся периодом быстрого развития химического превращения. Вероятно, в начальный период взаимодействия PH_3 с формальдегидом (метиленгликолем), когда скорость реакции низка, видоизменения катализатора проходят по двум конкурентным направлениям: дезактивация катализатора и стабилизация и активация недеактивированного катализатора. Необходимо отметить, что стабилизация и активация катализатора возможны только после прохождения стадий (5)–(7) и формирования трис(гидроксиметил)фосфина в реакционной среде.

Известные механизмы взаимодействия PH_3 с формальдегидом предполагали активацию реагентов путем их координации во внутренней координационной сфере хлоридных комплексов металлов: Pt^{4+} , Co^{2+} , Fe^{3+} и Ni^{2+} [20, 21]. В данных комплексах атом P координированного PH_3 приобретает положительный заряд, что способствует окислительно-восстанови-

Таблица 2

Значения констант равновесия (K_p) процесса дезактивации катализатора и реакций образования гидроксиметилфосфинов, рассчитанные по схеме DFT(B3LYP)/LANL2DZ с учетом влияния растворителя — воды, давление 0.1 МПа

| Реакция | Температура, К | | | | |
|--|---------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | 275 | 300 | 325 | 350 | 375 |
| $4NiCl_2 + PH_3 + 4H_2O \rightarrow 4Ni^0 + H_3PO_4 + 8HCl$ | $8.4 \cdot 10^{10}$ | $2.7 \cdot 10^8$ | $2.3 \cdot 10^6$ | $3.5 \cdot 10^4$ | $7.3 \cdot 10^2$ |
| $PH_3 + (HOCH_2OH)_3 \rightarrow P(CH_2OH)_3 + 3H_2O$ | $5.7 \cdot 10^7$ | $7.7 \cdot 10^6$ | $1.4 \cdot 10^6$ | $3.3 \cdot 10^5$ | $9.3 \cdot 10^4$ |
| $PH_3 + (HOCH_2OH)_3 \rightarrow H_2PCH_2OH + (HOCH_2OH)_2 + H_2O$ | 4.5 | $1.3 \cdot 10$ | $2.9 \cdot 10$ | $6.3 \cdot 10$ | $1.2 \cdot 10^2$ |
| $H_2PCH_2OH + (HOCH_2OH)_2 \rightarrow HP(CH_2OH)_2 + (HOCH_2OH) + H_2O$ | $1.4 \cdot 10^2$ | $2.4 \cdot 10^2$ | $3.8 \cdot 10^2$ | $5.7 \cdot 10^2$ | $8.0 \cdot 10^2$ |
| $HP(CH_2OH)_2 + (HOCH_2OH) \rightarrow P(CH_2OH)_3 + H_2O$ | $7.4 \cdot 10^5$ | $2.6 \cdot 10^5$ | $1.1 \cdot 10^5$ | $5.3 \cdot 10^4$ | $2.8 \cdot 10^4$ |

тельному распаду комплекса с окислением PH_3 и восстановлением иона металла [22]. Первым этапом окисления PH_3 является образование связей между атомом фосфора координированного PH_3 и анионами галогена в комплексе. Вероятно, расстояние между ними в той или иной степени и определяет устойчивость комплексов, содержащих координированный PH_3 .

Для подтверждения данного предположения проведен расчет структур комплексов:

$\{\text{NiCl}_2\text{—PH}_3\text{—CH}_2\text{O—6HOH}\}$,
 $\{\text{NiCl}_2\text{—PH}_3\text{—HOCH}_2\text{OH—6HOH}\}$,
 $\{\text{NiCl}_2\text{—PH}_3\text{—HOCH}_2\text{OH—P(CH}_2\text{OH)}_3\text{—6HOH}\}$,
 $\{\text{PdCl}_2\text{—PH}_3\text{—HOCH}_2\text{OH—P(CH}_2\text{OH)}_3\text{—6HOH}\}$,
 $\{\text{PtCl}_2\text{—PH}_3\text{—HOCH}_2\text{OH—P(CH}_2\text{OH)}_3\text{—6HOH}\}$
 (рис. 1, 2; табл. 3). Определены наиболее стабильные структуры смешаннолигандных комплексов. Некоторые молекулы воды на рисунках структур комплексов для простоты опущены.

Катализаторы (хлориды Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}) координируют во внутренней сфере растворенные в воде исходные соединения. Формальдегид и метиленгликоль координируются с ионами металла комплексообразователя через атом кислорода. Образование хелатных циклов трис(гидроксиметил)фосфина с ионом металла комплексообразователя осуществляется преимущественно за счет формирования связей $=\text{O} \rightarrow \text{Ni}^{2+}[\text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}] \leftarrow \text{P} \equiv$.

Комплексы состава $\{\text{NiCl}_2\text{—PH}_3\text{—CH}_2\text{O—6HOH}\}$ и $\{\text{NiCl}_2\text{—PH}_3\text{—HOCH}_2\text{OH—6HOH}\}$ в зависимости от расположения лигандов PH_3 и формальдегида (метиленгликоля) относительно иона металла-комплексообразователя имеют *цис*- и *транс*-конфигурацию. В комплексе $\{\text{NiCl}_2\text{—PH}_3\text{—CH}_2\text{O—6HOH}\}$ (рис. 1, а, б; табл. 3) расстояние между атомом фосфора в PH_3 и атомом углерода в формальдегиде $\text{P—C}_{\text{форм}}$ превышает расстояние между атомом

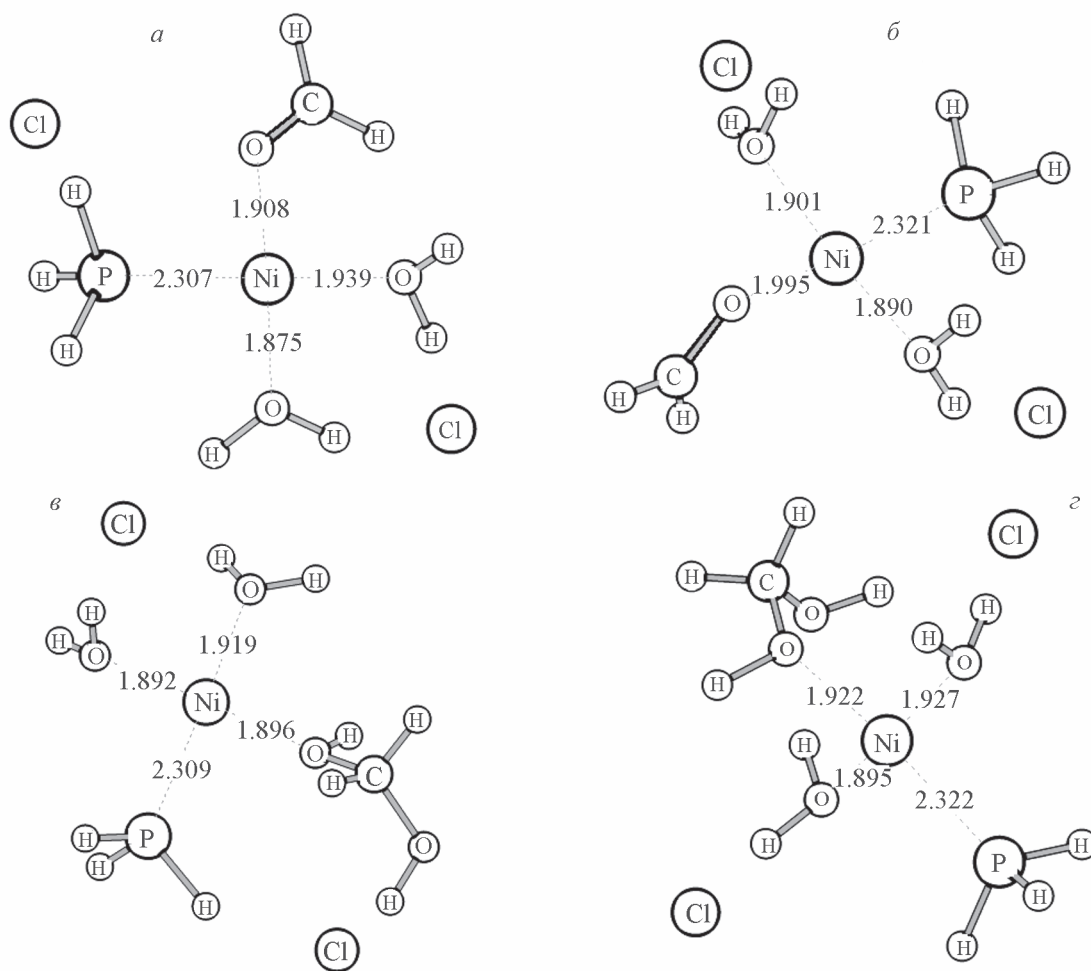


Рис. 1. Квантово-химические расчетные характеристики структур смешаннолигандных комплексов $\{\text{NiCl}_2\text{—PH}_3\text{—CH}_2\text{O—6HOH}\}$ (а — *цис*-, б — *транс*-изомер) и $\{\text{NiCl}_2\text{—PH}_3\text{—HOCH}_2\text{OH—6HOH}\}$ (в — *цис*-, г — *транс*-изомер) [расчетная схема DFT(B3LYP)/LANL2DZ с учетом влияния растворителя — воды, стандартные условия].

P и хлор-ионами P—Cl_{ион} на 0.475 (*цис*-) и 1.429 Å (*транс*-конфигурация). В комплексе {NiCl₂—PH₃—HOCH₂OH(gl)—6НОН} расстояния между атомами P—C_{gl} составляют 3.667 Å, P—Cl_{ион} 3.719 (6.092) Å (*цис*-конфигурация), соответственно в комплексе, имеющем *транс*-конфигурацию, — 5.167 и 4.730 (4.889) Å (рис. 1, в, г; табл. 3).

Взаимодействие PH₃ с формальдегидом (метиленгликолем) в комплексах {NiCl₂—PH₃—CH₂O—6НОН} и {NiCl₂—PH₃—HOCH₂OH—6НОН} не исключается (рис. 1, табл. 3). Однако в результате координации PH₃ с ионом металла-комплексобразователя и малого расстояния между PH₃ и анионами хлора в комплексе возрастает вероятность его взаимодействия с анионами хлора [5, 11, 22].

В комплексе {NiCl₂—PH₃—HOCH₂OH—P(CH₂OH)₃—6НОН} (рис. 2, а; табл. 3) PH₃ не активирован из-за отсутствия координации с ионом

металла-комплексобразователя, атом фосфора PH₃ заряжен отрицательно, и вследствие этого дезактивация катализатора затруднена.

В комплексах {NiCl₂(PdCl₂ или PtCl₂)—PH₃—HOCH₂OH—P(CH₂OH)₃—6НОН} (рис. 2, б–г) PH₃ координирован ионом металла-комплексобразователя, на атоме фосфора PH₃ возникает положительный заряд. Однако дезактивация катализатора, несмотря на положительный заряд атома фосфора PH₃ и сопоставимые расстояния P—Cl_{ион} и P—C_{gl}, затруднена и экспериментально не подтверждается.

В работах [17–21, 23, 24] приведены убедительные доказательства, которые подтверждаются теоретическими исследованиями, приведенные выше, в пользу того, что трис(гидроксиметил)фосфин повышает каталитическую активность солей переходных металлов при взаимодействии PH₃ с формальдегидом (метиленгликолем) и фактически является активиру-

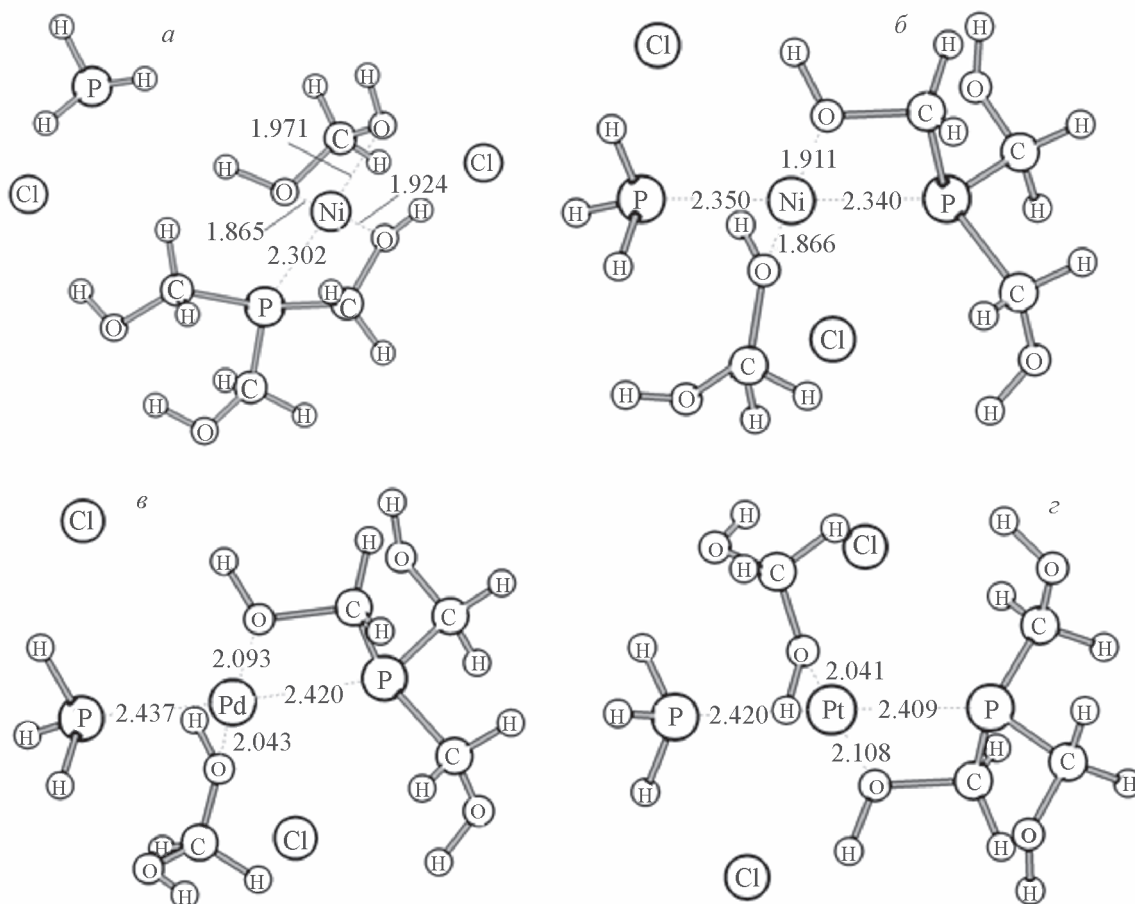


Рис. 2. Квантово-химические расчетные характеристики структур смешаннолигандных комплексов {NiCl₂—PH₃—HOCH₂OH—P(CH₂OH)₃—6НОН} (а, б), {PdCl₂—PH₃—HOCH₂OH—P(CH₂OH)₃—6НОН} (в) и {PtCl₂—PH₃—HOCH₂OH—P(CH₂OH)₃—6НОН} (г) [расчетная схема DFT(B3LYP)/LANL2DZ с учетом влияния растворителя — воды, стандартные условия] (а — нет координации PH₃ с ионами металла комплексобразователя).

Таблица 3

Квантово-химические расчетные характеристики смешаннолигандных комплексов солей переходных металлов NiCl₂, PdCl₂ и PtCl₂

| Расстояние между атомами, Å | | | | Заряд на атомах | | | Энтальпия ΔH _{обр} , а. е. |
|---|--------------------------------------|--|--|-----------------------|-------------------|----------------------|--|
| P _{фосф} —C _{форм,gl} | P _{фосф} —Cl _{ион} | P _{фосф} —металл _{ион} | металл _{ион} —Cl _{ион} | металл _{ион} | P _{фосф} | C _{форм,gl} | |
| {NiCl ₂ —PH ₃ —CH ₂ O—6НОН} | | | | | | | |
| <i>цис</i> -Конфигурация | | | | | | | |
| 4.123 | 3.648; 5.753 | 2.307 | 3.911; 5.023 | 0.482 | 0.134 | -0.010 | -780.523 |
| <i>транс</i> -Конфигурация | | | | | | | |
| 5.174 | 3.745; 4.031 | 2.321 | 3.400; 4.009 | 0.311 | 0.160 | -0.044 | -780.518 |
| {NiCl ₂ —PH ₃ —НОСН ₂ ОН(гl)—6НОН} | | | | | | | |
| <i>цис</i> -Конфигурация | | | | | | | |
| 3.677 | 3.719; 6.092 | 2.309 | 4.241; 5.101 | 0.489 | 0.134 | -0.138 | -856.970 |
| <i>транс</i> -Конфигурация | | | | | | | |
| 5.167 | 4.730; 4.889 | 2.322 | 3.585; 4.118 | 0.422 | 0.155 | -0.124 | -856.947 |
| {NiCl ₂ —PH ₃ —НОСН ₂ ОН—P(CH ₂ ОН) ₃ —6НОН} | | | | | | | |
| 7.740 | 4.043; 11.134 | 8.066 | 4.577; 5.430 | 0.441 | -0.077 | -0.096 | -1208.679 |
| 3.689 | 3.712; 4.669 | 2.350 | 4.034; 4.274 | 0.258 | 0.136 | -0.124 | -1208.671 |
| {PdCl ₂ —PH ₃ —НОСН ₂ ОН—P(CH ₂ ОН) ₃ —6НОН} | | | | | | | |
| 3.645 | 3.729; 4.957 | 2.437 | 4.039; 4.315 | 0.098 | 0.189 | -0.125 | -1166.093 |
| {PtCl ₂ —PH ₃ —НОСН ₂ ОН—P(CH ₂ ОН) ₃ —6НОН} | | | | | | | |
| 3.683 | 3.757; 4.912 | 2.420 | 4.039; 4.325 | 0.017 | 0.226 | -0.128 | -1158.519 |

ющим и стабилизирующим лигандом. Однако активация и стабилизация катализаторов возможна только после координации трис(гидроксиметил)фосфина с солями переходных металлов в реакционной системе {NiCl₂ (PdCl₂ или PtCl₂)—P(CH₂ОН)₃—PH₃—(СН₂О)НОСН₂ОН—6НОН}.

Для обоснования справедливости данного утверждения проведен термодинамический анализ процессов некаталитического и каталитического присоединения PH₃ к формальдегиду (метиленгликолю) [табл. 4, реакции (5), (8)–(10)]. Мольное соотношение NiCl₂ и P(CH₂ОН)₃ в комплексе [P(CH₂ОН)₃Ni]Cl₂ в присутствии формальдегида составляет 1:1, константа устойчивости комплекса равна ~10⁷ [13]. Расчеты подтвердили, что реакции (5), (8) и (9) являются эндотермическими (табл. 4): энтальпия, энтропия и значения энтропийных факторов реакций положительны. Термодинамически реакции (5), (8) и (9) разрешены.

Взаимодействие PH₃ с формальдегидом в присутствии хлоридов Ni, Pd или Pt вначале проходит крайне медленно [17–21], что свидетельствует о невысокой каталитической активности используемых катализаторов и дополнительно подтверждается близкими значениями K_p реакций (5), (8) и (9). Ситуация

принципиально меняется при образовании трис(гидроксиметил)фосфина в реакционной системе и его последующей координации с используемыми катализаторами [табл. 4, реакция (10)]. Лимитирующая стадия (5) [образование гидроксиметилфосфина в присутствии комплексов NiCl₂, PdCl₂ или PtCl₂ с трис(гидроксиметил)фосфином] становится экзотермической (ΔH < 0), уменьшается свободная энергия Гиббса, и значения констант равновесия реакции (10) являются в несколько раз большими по сравнению с аналогичными значениями для реакций (5), (8), (9).

Катализатор не влияет на окончательное положение химического равновесия в обратимых реакциях, тем не менее в автокаталитических реакциях наблюдается сдвиг химического равновесия [23, 25]. Вполне вероятно, что одним из таких немногочисленных ярких примеров подтверждения настоящего и является автокаталитическая реакция гидроксиметилирования PH₃ формальдегидом.

Выполненные расчеты подтверждают, что в работе зафиксирован факт влияния на термодинамику реакции PH₃ с формальдегидом (метиленгликолем) трис(гидроксиметил)фосфиновых комплексов солей d-металлов NiCl₂, PdCl₂ или PtCl₂. Каталитическая функция в данном случае принадлежит не столько

Таблица 4

Значения термодинамических параметров, энтропийного фактора и констант равновесия реакции образования гидроксиметилфосфина, рассчитанные с использованием схемы DFT(B3LYP)/LANL2DZ с учетом влияния растворителя — воды, стандартные условия

| Катализатор | Энтальпия ΔH , кДж·моль ⁻¹ | Энтропия ΔS , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ | Энтропийный фактор $T \times \Delta S$, кДж·моль ⁻¹ | Энергия Гиббса ΔG , кДж·моль ⁻¹ | Константа равновесия реакции K_p |
|--|--|---|--|---|--|
| $\text{PH}_3 + (\text{HOCH}_2\text{OH})_3 \rightarrow \text{H}_2\text{PCH}_2\text{OH} + (\text{HOCH}_2\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}^*$ | | | | | |
| — | 28.104 | 114.679 | 34.401 | -6.301 | 1.3·10 |
| $\{\text{HOCH}_2\text{OH}-\text{PH}_3-6\text{H}_2\text{O}\} \rightarrow \{\text{H}_2\text{PCH}_2\text{OH}-6\text{H}_2\text{O}\} + \text{H}_2\text{O} \text{ (8)}$ | | | | | |
| — | 9.113 | 57.593 | 17.171 | -8.057 | 2.6·10 |
| $\{\text{Катализатор}-\text{PH}_3-\text{HOCH}_2\text{OH}-6\text{HOH}\} \rightarrow \{\text{Катализатор}-\text{H}_2\text{PCH}_2\text{OH}-6\text{H}_2\text{O}\} + \text{H}_2\text{O} \text{ (9)}$ | | | | | |
| NiCl ₂ | 54.621 | 199.510 | 59.484 | -4.863 | 7.1 |
| PdCl ₂ | 50.693 | 220.681 | 65.796 | -15.103 | 4.4·10 ² |
| PtCl ₂ | 53.874 | 211.560 | 63.077 | -9.233 | 4.1·10 |
| $\{\text{Катализатор}-\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3-\text{PH}_3-\text{HOCH}_2\text{OH}-6\text{HOH}\} \rightarrow \{\text{Катализатор}-\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3-\text{H}_2\text{PCH}_2\text{OH}-6\text{HOH}\} + \text{H}_2\text{O} \text{ (10)}$ | | | | | |
| NiCl ₂ | -9.486 | 98.864 | 29.476 | -38.962 | 6.7·10 ⁶ |
| PdCl ₂ | -28.925 | 93.312 | 27.821 | -56.746 | 8.7·10 ⁹ |
| PtCl ₂ | -28.828 | 85.964 | 25.630 | -54.458 | 3.5·10 ⁹ |

* Температура 300 К, давление 0.1 МПа [16].

самому катализатору, сколько каталитической системе [Катализатор–P(CH₂OH)₃].

Именно каталитическая система NiCl₂–P(CH₂OH)₃, PdCl₂–P(CH₂OH)₃ или PtCl₂–P(CH₂OH)₃ приводит к сдвигу химического равновесия реакции взаимодействия PH₃ с формальдегидом (метиленгликолем) и получению целевого продукта с высоким выходом.

Выводы

С использованием квантово-химической расчетной схемы DFT(B3LYP)/LANL2DZ проведена термодинамическая оценка активации и дезактивации металлокомплексных катализаторов в жидкофазной реакции фосфина с формальдегидом. Результаты теоретического моделирования имеют качественный характер, однако согласуются с экспериментальными данными. Практическая значимость полученных результатов состоит в возможности их использования при разработке новых технологических решений, направленных на создание промышленной технологии жидкофазного синтеза трис(гидроксиметил)фосфина.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Греков Леонид Иванович, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2248-6844>

Список литературы

- [1] Петров К. А., Паршина В. А. Оксисалкилфосфины и оксисалкилфосфиноксиды // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 7. С. 1218–1242 [Petrov K. A., Parshina V. A. Hydroxyalkylphosphines and hydroxyalkylphosphine oxides // Russ. Chem. Rev. 1968. V. 37. N 7. P. 532–543. <https://doi.org/10.1070/RC1968v037n07ABEH001664>].
- [2] Pat. USA 3704325 (publ. 1972). Process for tris(hydroxymethyl)phosphine by use of high boiling solvent.
- [3] Pat. USA 3729516 (publ. 1973). Process for tris(hydroxymethyl)phosphine.
- [4] А. с. СССР 138617 (опубл. 1961). Способ получения триоксиметилфосфина.
- [5] Patent FRG 1035135 (publ. 1959). Verfahren zur Herstellung von Trioxymethylphosphin.
- [6] Koch W., Holthausen M. C. A chemist' guide to density functional theory. Wiley-VCN, 2001. P. 127–176. <https://doi.org/10.1002/3527600043>
- [7] Чувев Г. Н., Базилевский М. В. Молекулярные модели сольватации в полярных жидкостях // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 9. С. 827–851 [Chuev G. N., Basilevsky M. V. Molecular models of solvation in polar

- liquids // Russ. Chem. Rev. 2003. V. 72. N 9. P. 735–757.
<https://doi.org/10.1070/RC2003v072n09ABEH000775>].
- [8] Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum mechanical continuum solvation models // Chem. Rev. 2005. V. 105. N 8. P. 2999–3094.
<https://doi.org/10.1021/cr9904009>
- [9] Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972. С. 99–102.
- [10] Трофимов Б. А., Арбузова С. Н., Гусарова Н. К. Фосфин в синтезе фосфорорганических соединений // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 3. С. 240–253 [Trofimov B. A., Arbuzova S. N., Gusarova N. K. Phosphine in the synthesis of organophosphorus compounds // Russ. Chem. Rev. 1999. V. 68. N 3. P. 215–227. <https://doi.org/10.1070/RC1999v068n03ABEH000464>].
- [11] Сокольский Д. В., Дорфман Я. А. Катализ лигандами в водных растворах. Алма-Ата: Наука, КазССР, 1972. С. 318–326.
- [12] Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л. Протонно-апротонный катализ. Алма-Ата: Наука, КазССР. 1975. С. 11–21.
- [13] Греков Л. И., Литинский А. О. Моделирование физико-химических процессов при разработке технологии синтеза трис(гидроксиметил)фосфина // Моделирование неравновесных физико-химических процессов: монография. ВолГУ, Волгоград, 2018. С. 66–118.
- [14] Уокер Дж. Ф. Формальдегид. М.: Госхимиздат, 1957. С. 60–70.
- [15] Королёв Г. В., Могилевич М. М., Ильин А. А. Ассоциация жидких органических соединений: влияние на физические свойства и полимеризационные процессы. М.: Мир, 2002. С. 13–22.
- [16] Греков Л. И. Термодинамический анализ процесса жидкофазного синтеза tris(hydroxymethyl)phosphine // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2018. Т. 21. № 3. С. 12–16.
- [17] Греков Л. И., Новаков И. А., Тужиков О. И. Каталитический синтез трис(гидроксиметил)фосфина // Хим. пром-сть сегодня. 2003. № 12. С. 9–14.
- [18] Греков Л. И., Новаков И. А. Кинетические закономерности гидроксиметилирования фосфина формальдегидом // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 3. С. 364–372 [Grekov L. I., Novakov I. A. Kinetics of phosphine hydroxymethylation with formaldehyde // Kinet. Catal. 2006. V. 47. N 3. P. 358–366. <https://doi.org/10.1134/S0023158406030062>].
- [19] Греков Л. И. Совершенствование технологического процесса жидкофазного получения трис(гидроксиметил)фосфина // Хим. пром-сть сегодня. 2018. № 3. С. 3–8.
- [20] Hoyer P. A. T., Pringle P. G., Smith M. B., Worboys K. Hydrophosphination of formaldehyde catalysed by tris(hydroxymethyl)phosphine complexes of platinum, palladium or nickel // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1993. N 2. P. 269–274.
<https://doi.org/10.1039/dt9930000269>
- [21] Harrison K. N., Hoyer P. A., Orpen A. G., Pringle P. G., Smith M. B. Water soluble, zero-valent, platinum-, palladium-, and nickel-P(CH₂OH)₃ complexes: Catalysts for the addition of phosphine to formaldehyde // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989. V.16. P. 1096–1099.
<https://doi.org/10.1039/c39890001096>
- [22] Дорфман Я. А., Юхт И. М., Левина Л. В., Полимбетова Г. С., Петрова Т. В., Емельянова В. С. Окисление PH₃ и AsH₃ комплексами металлов, свободным и связанным кислородом // Успехи химии. 1991. Т. 60. Вып. 6. С. 1190–1228 [Dorfman Ya. A., Yukht I. M., Levina L. V., Polimbetova G. S., Petrova T. V., Emel'yanova V. S. Oxidation of phosphine and arsine by metal complexes and free and bound oxygen // Russ. Chem. Rev. 1991. V. 60. N 6. P. 605–627. <https://doi.org/10.1070/RC1991v060n06ABEH001097>]
- [23] Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983. С. 9–26.
- [24] Дорфман Я. А. Жидкофазный катализ (орбитальное моделирование). Алма-Ата: Наука, КазССР, 1981. С. 12–23.
- [25] Федотов В. Х., Кольцов Н. И., Косьянов П. М. Влияние автокаталитических стадий на динамику сопряженных химических реакций // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. Вып. 2. С. 14–20.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206302.6053>