

АКТИВАЦИЯ ХЛОРИДА НИКЕЛЯ(II) 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 18 января 2023 г.
После доработки 29 декабря 2023 г.
Принята к публикации 29 декабря 2023 г.

Методом теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала плотности (B3LYP) и базисного набора (LANL2DZ) с учетом эффектов гидратации рассчитаны возможные структуры смешаннолигандных комплексов NiCl₂ и термодинамические параметры реакции получения гидроксиметилфосфина в условиях жидкофазного каталитического синтеза трис(гидроксиметил)фосфина. Установлено, что образование комплекса [NiCl₂–этилендиамин] препятствует дезактивации катализатора, активации катализатора способствует образованию комплекса [NiCl₂–этилендиамин–трис(гидроксиметил)фосфин].

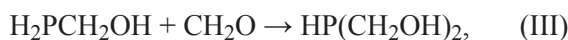
Ключевые слова: квантово-химические расчеты; смешаннолигандные комплексы; дезактивация; активация NiCl₂; гидроксиметилирование PH₃; трис(гидроксиметил)фосфин

DOI: 10.31857/S0044461823080066; EDN: WLOIFL

Трис(гидроксиметил)фосфин — водорастворимое фосфорорганическое соединение, образуется с выходом 75–90% при взаимодействии газообразного PH₃ с формальдегидом или с суспензией параформа в водной среде или в органических растворителях, смешивающихся с водой при температуре от –10 до +40°C в присутствии в качестве катализаторов металлов переменной валентности или их солей [1–3]:



Согласно данным литературы [3–5], реакция (I) проходит последовательно — реакции (II) → (III) → (IV), каждая из которых относится к реакциям нуклеофильного присоединения Ad_N2 и зависит от характера нуклеофила:



Выход продукта реакции (I) зависит от природы и количества используемого катализатора. Приемлемыми катализаторами являются хлориды Pt, Pd, Rh, но взаимодействие PH₃ с формальдегидом протекает и в присутствии хлоридов Cd, Fe, Co, однако при их использовании значительно увеличивается продолжительность реакции и стремительно снижается выход целевого продукта. Каталитический способ синтеза трис(гидроксиметил)фосфина, с учетом степени токсичности PH₃ и безопасности проведения процесса, в наибольшей степени является перспективным и предпочтительным для технологической реализации получения данного продукта в промышленности. Однако невысокая каталитическая активность хлоридов Pt, Pd, Rh и, как следствие, низкая скорость процесса, дороговизна и высокий расход катализаторов (~1.8 г на 1 л формалина), а также их дезак-

тивация препятствуют промышленному получению трис(гидроксиметил)фосфина по данному способу.

Трис(гидроксиметил)фосфин может быть получен без катализатора из PH_3 и параформальдегида в присутствии толуола, ксилола и других растворителей, не смешивающихся с водой, или низкомолекулярных алифатических спиртов метанола, этанола при температуре 60–100°C и давлении 2.04–5.44 МПа или без растворителя при 80–100°C и давлении до 4.0 МПа (выход целевого продукта составляет около 94%) [6–8]. Некаталитические способы сложны, малопродуктивны и небезопасны, в особенности при увеличении масштабов производства, поскольку приходится работать со сжиженным PH_3 .

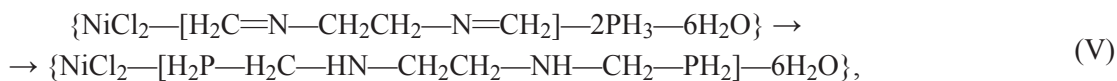
В связи с этим в качестве эффективных каталитических систем жидкофазного синтеза трис(гидроксиметил)фосфина предложено использовать NiCl_2 , активированный аммиаком или первичными алифатическими аминами [9]. Наибольший активирующий эффект на NiCl_2 оказывал этилендиамин, при его использовании значительно увеличивалась скорость реакции (I) и повышался выход целевого продукта. Вторичные амины оказывали слабое влияние, а третичные ингибировали каталитические свойства NiCl_2 .

Лигандное окружение переходного металла играет исключительно важную роль в металлокомплексном катализе, направленный подбор лиганда является одним из наиболее эффективных методов управления активностью и селективностью гомогенных катализаторов [10].

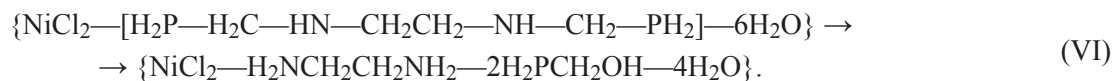
Цель работы — оценка влияния органических лигандов на активность смешаннолигандного металлокомплексного катализатора NiCl_2 и последовательность химических превращений в жидкофазном синтезе трис(гидроксиметил)фосфина.

Экспериментальная часть

Расчеты структур смешаннолигандных комплексов и термодинамических параметров реакций проводили методом теории функционала плотности DFT* с



2-я стадия — гидролиз водой координированного этилендиаминотетрафосфина в комплексе по связи



* Koch W., Holthausen M. C. A chemist' guide to density functional theory. Wiley-VCH, 2001. P. 127–176. <https://doi.org/10.1002/3527600043>

использованием гибридного функционала плотности B3LYP и базисного набора LANL2DZ (программа Gaussian 09) с учетом эффектов гидратации. Учет влияния растворителя (воды) осуществляли с использованием молекулярно-континуальной модели сольватации Томаса (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) [11]. Графические изображения геометрических структур комплексов выполнены при помощи программы ChemCraft.

Обсуждение результатов

Причина снижения активности (деактивации) катализаторов в жидкофазном синтезе трис(гидроксиметил)фосфина заключается во взаимодействии PH_3 с анионами Cl^- в комплексах хлоридов металлов и последующем распаде комплекса [12].

Координация солей переходных металлов с трис(гидроксиметил)фосфином препятствует дезактивации катализаторов, однако не приводит к значительному увеличению скорости реакции (I) [9, 12]. Тем не менее добавление этилендиамина к используемым катализаторам вызывает существенное возрастание скорости процесса и блокирует дезактивацию катализаторов [9]. Начальной стадией взаимодействия (при добавлении к водному раствору формальдегида этилендиаминового комплекса NiCl_2) является внутрисферная реакция конденсации координированного этилендиамина с формальдегидом, которая приводит к формированию этилендииминовых комплексов NiCl_2 [9].

Дальнейшие реакции PH_3 в комплексах можно представить следующей схемой:

1-я стадия — присоединение PH_3 к координированному этилендиамину в смешаннолигандном комплексе NiCl_2 и последующий переход протона от P к N в комплексе:

C—N, который приводит к образованию гидроксиметилфосфина и регенерации катализатора:

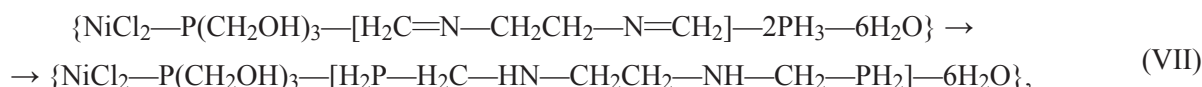
Поскольку реакция PH_3 с формальдегидом в присутствии NiCl_2 является автокаталитической, в начальный момент, когда концентрация трис(гидрок-

симетил)фосфина близка к нулю, она протекает с малой скоростью, затем наступает период быстрого химического превращения [9].

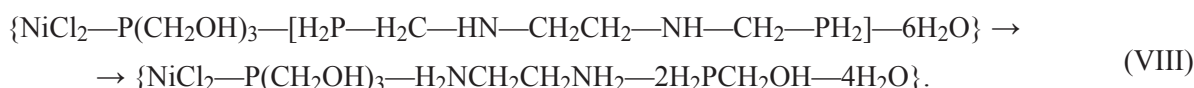
Ключевой стадией, определяющей скорость всего исследуемого процесса, является реакция (II) [9]. В последовательности химических реакций (V)→(VI) первоначально происходит замещение атома водорода в PH₃ на гидроксиметильную группу, остальные атомы водорода замещаются быстрее по такой же схеме, поскольку гидроксими-

тилфосфин и бис(гидроксиметил)фосфин обладают более высокой реакционной способностью, чем PH₃. Образование трис(гидроксиметил)фосфина [P(CH₂OH)₃] активирует каталитическую систему {NiCl₂—[H₂C=N—CH₂CH₂—N=CH₂]}—6H₂O, происходит образование активного комплекса {NiCl₂—P(CH₂OH)₃—[H₂C=N—CH₂CH₂—N=CH₂]}—6H₂O, и далее гидроксиметилирование PH₃ проходит посредством протекания реакций (VII)→(VIII), обеспечивающих высокую скорость реакции (I):

1-я стадия:



2-я стадия:



Для выяснения деталей дезактивации и активации катализатора NiCl₂ определены наиболее ста-

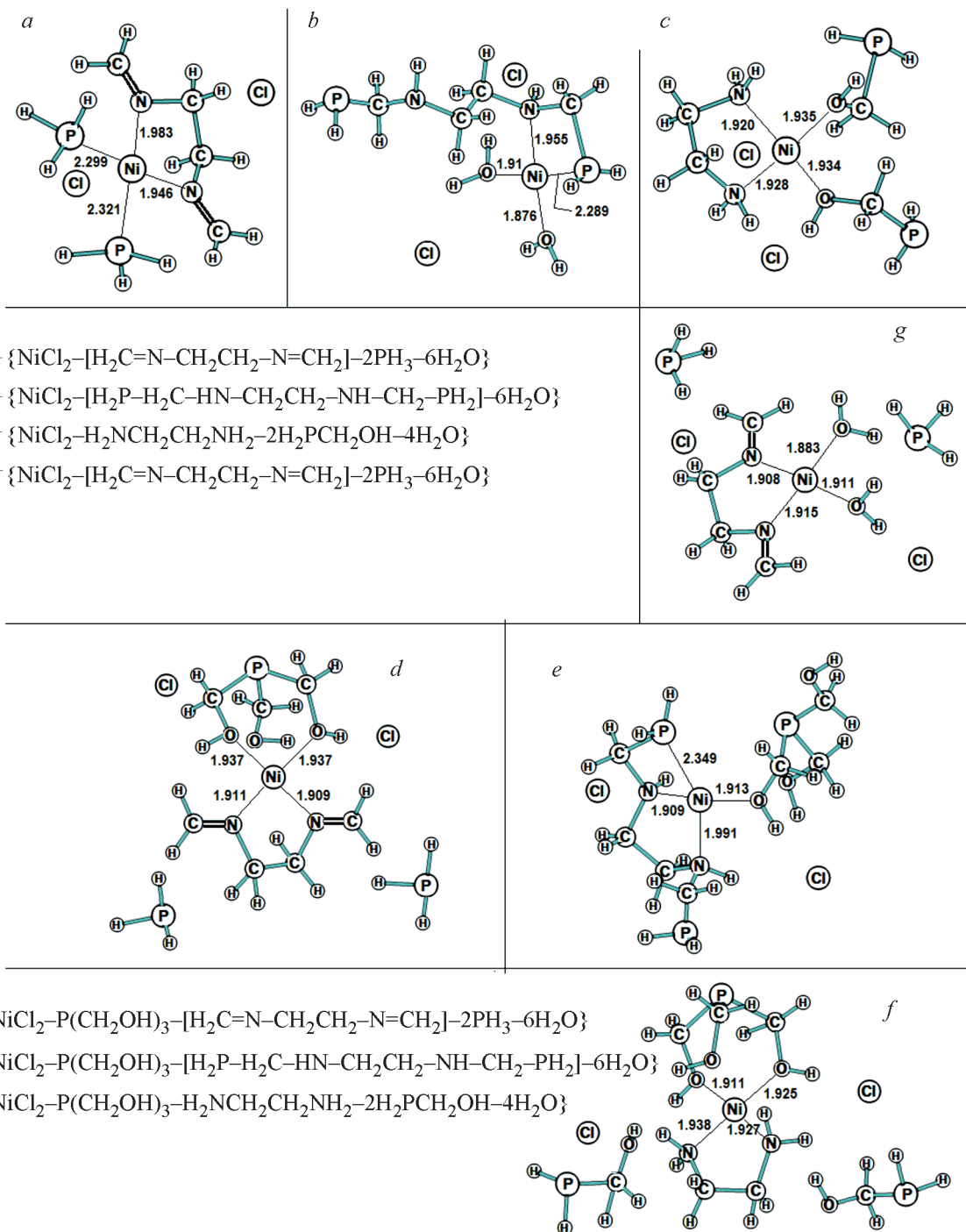
бильные структуры смешаннолигандных комплексов *a-g* (см. рисунок; табл. 1) и термодинамические

Таблица 1
Расчетные характеристики смешаннолигандных комплексов NiCl₂

Расстояние между атомами, Å				Заряды на атомах			Энтальпия ΔH _{обр} , а. е.
P—C*	P—Cl ⁻	P—Ni ²⁺	Ni ²⁺ —Cl ⁻	Ni ²⁺	P	C*	
{NiCl ₂ —[H ₂ C*=N—CH ₂ CH ₂ —N=C*H ₂]}—2PH ₃ —6H ₂ O} (g)							
5.643;	4.008;	4.581;	4.096;	0.509	-0.079;	-0.287;	-940.883
8.110	5.248	8.009	4.613		-0.083	-0.292	
{NiCl ₂ —[H ₂ C*=N—CH ₂ CH ₂ —N=C*H ₂]}—2PH ₃ —6H ₂ O} (a)							
3.266;	5.044;	2.299;	4.272;	0.075	0.052;	-0.303;	-940.848
3.338	5.430	2.321	4.363		-0.153	-0.338	
{NiCl ₂ —[H ₂ P—H ₂ C*—HN—CH ₂ CH ₂ —NH—C*H ₂ —PH ₂]}—6H ₂ O} (b)							
1.899;	5.046;	2.289;	3.801;	0.402	0.138;	-0.579;	-940.882
1.929	5.369	7.107	4.345		0.280	-0.630	
{NiCl ₂ —H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ —2H ₂ PCH ₂ OH—4H ₂ O} (c)							
—	4.661;	4.588;	3.937;	0.376	0.136;	—	-940.893
	5.158	4.644	4.516		0.172		
{NiCl ₂ —P(CH ₂ OH) ₃ —[H ₂ C*=N—CH ₂ CH ₂ —N=C*H ₂]}—2PH ₃ —6H ₂ O} (d)							
4.615;	7.457;	6.702;	4.045;	0.462	-0.086;	-0.317;	-1292.584
5.829	9.085	8.141	4.331		-0.092	-0.350	
{NiCl ₂ —P(CH ₂ OH) ₃ —[H ₂ P—H ₂ C*—HN—CH ₂ CH ₂ —NH—C*H ₂ —PH ₂]}—6H ₂ O} (e)							
1.904;	3.748;	2.349;	4.463;	0.281	0.116;	-0.599;	-1292.593
1.947	4.746	4.661	4.781		0.267	-0.625	
{NiCl ₂ —P(CH ₂ OH) ₃ —H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ —2H ₂ PCH ₂ OH—4H ₂ O} (f)							
—	5.268;	7.765;	4.176;	0.472	0.139;	—	-1292.616
	7.215	8.133	5.961		0.162		

параметры реакций (V), (VI), (V)→(VI), (VII), (VIII), (VII)→(VIII) (табл. 2). Стабильность комплексов NiCl₂ непосредственно связана с расстоянием между атомами фосфора PH₃ (или образующихся фосфинов) в комплексе и анионами Cl⁻ и величиной эффек-

тивных зарядов на данных атомах. Допустимо, что дезактивация может происходить и при использовании NiCl₂ и этилендиамина. Однако данная реакция маловероятна. При отсутствии координации PH₃ с ионами Ni²⁺ в комплексах *g* и *d* атомы фосфора PH₃ и



Расчетные характеристики структур смешаннолигандных комплексов *a–c*, *g*, *d–f* [расчетная схема DFT(B3LYP)/LANL2DZ с учетом влияния растворителя — воды, стандартные условия].

Молекулы воды на рисунках структур комплексов для их лучшего восприятия и наглядности в основном опущены.

Таблица 2

Термодинамические характеристики реакции образования гидроксиметилфосфина [расчетная схема DFT(B3LYP)/LANL2DZ с учетом влияния растворителя — воды, стандартные условия]

Энтальпия ΔH , кДж·моль ⁻¹	Энтропия ΔS , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Энтропийный фактор $T \cdot \Delta S$, кДж·моль ⁻¹	Энергия Гиббса ΔG , кДж·моль ⁻¹	Константа равновесия реакции K_p
Каталитическая система [NiCl ₂ —H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ —H ₂ O]				
1.736	$\{\text{NiCl}_2\text{—}[\text{H}_2\text{C}=\text{N—CH}_2\text{CH}_2\text{—N}=\text{CH}_2]\text{—}2\text{PH}_3\text{—}6\text{H}_2\text{O}\} \rightarrow$ $\rightarrow \{\text{NiCl}_2\text{—}[\text{H}_2\text{P—H}_2\text{C—HN—CH}_2\text{CH}_2\text{—NH—CH}_2\text{—PH}_2]\text{—}6\text{H}_2\text{O}\} \text{ (V)}$			
	-113.696	-33.898	35.634	5.72·10 ⁻⁷
-29.267	$\{\text{NiCl}_2\text{—}[\text{H}_2\text{P—H}_2\text{C—HN—CH}_2\text{CH}_2\text{—NH—CH}_2\text{—PH}_2]\text{—}6\text{H}_2\text{O}\} \rightarrow$ $\rightarrow \{\text{NiCl}_2\text{—H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{—}2\text{H}_2\text{PCH}_2\text{OH—}4\text{H}_2\text{O}\} \text{ (VI)}$			
	27.213	8.114	-37.381	3.54·10 ⁶
-27.535	$\{\text{NiCl}_2\text{—}[\text{H}_2\text{C}=\text{N—CH}_2\text{CH}_2\text{—N}=\text{CH}_2]\text{—}2\text{PH}_3\text{—}6\text{H}_2\text{O}\} \rightarrow$ $\rightarrow \{\text{NiCl}_2\text{—H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{—}2\text{H}_2\text{PCH}_2\text{OH—}4\text{H}_2\text{O}\} \text{ (V)} \rightarrow \text{(VI)}$			
	-86.483	-25.785	-1.750	2.03
Каталитическая система [NiCl ₂ —P(CH ₂ OH) ₃ —H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ —H ₂ O]				
-23.983	$\{\text{NiCl}_2\text{—P(CH}_2\text{OH)}_3\text{—}[\text{H}_2\text{C}=\text{N—CH}_2\text{CH}_2\text{—N}=\text{CH}_2]\text{—}2\text{PH}_3\text{—}6\text{H}_2\text{O}\} \rightarrow$ $\rightarrow \{\text{NiCl}_2\text{—P(CH}_2\text{OH)}_3\text{—}[\text{H}_2\text{P—H}_2\text{C—HN—CH}_2\text{CH}_2\text{—NH—CH}_2\text{—PH}_2]\text{—}6\text{H}_2\text{O}\} \text{ (VII)}$			
	-195.305	-58.230	34.247	1.0·10 ⁻⁶
-60.375	$\{\text{NiCl}_2\text{—P(CH}_2\text{OH)}_3\text{—}[\text{H}_2\text{P—H}_2\text{C—HN—CH}_2\text{CH}_2\text{—NH—CH}_2\text{—PH}_2]\text{—}6\text{H}_2\text{O}\} \rightarrow$ $\rightarrow \{\text{NiCl}_2\text{—P(CH}_2\text{OH)}_3\text{—H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{—}2\text{H}_2\text{PCH}_2\text{OH—}4\text{H}_2\text{O}\} \text{ (VIII)}$			
	94.776	28.257	-88.632	3.36·10 ¹⁵
-84.358	$\{\text{NiCl}_2\text{—P(CH}_2\text{OH)}_3\text{—}[\text{H}_2\text{C}=\text{N—CH}_2\text{CH}_2\text{—N}=\text{CH}_2]\text{—}2\text{PH}_3\text{—}6\text{H}_2\text{O}\} \rightarrow$ $\rightarrow \{\text{NiCl}_2\text{—P(CH}_2\text{OH)}_3\text{—H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{—}2\text{H}_2\text{PCH}_2\text{OH—}4\text{H}_2\text{O}\} \text{ (VII)} \rightarrow \text{(VIII)}$			
	-100.529	-29.973	-54.385	3.37·10 ⁹

анионы Cl⁻ имеют отрицательный заряд (см. рисунок; табл. 1). При наличии координации PH₃, этилендиаминметилфосфина или гидроксиметилфосфинов с ионами Ni²⁺ в комплексах *a-c*, *e* (см. рисунок; табл. 1) дезактивация из-за большого расстояния между атомами фосфора данных соединений и анионами Cl⁻ в комплексах сомнительна. В комплексе *f* (см. рисунок; табл. 1) трис(гидроксиметил)фосфин не позволяет гидроксиметилфосфинам координироваться с ионами Ni²⁺, расстояние между атомами фосфора гидроксиметилфосфинов и анионами Cl⁻ существенно возрастает. Вследствие этого дезактивация катализатора, несмотря на положительный заряд атома фосфора гидроксиметилфосфинов, затруднена и экспериментально не подтверждается.

Реакция PH₃ с этилендиимином (V) термодинамически запрещена, поскольку является эндотермической ($\Delta H > 0$) и эндергонической ($\Delta G > 0$) и может осуществляться только за счет энергии сопряженной реакции (VI). Реакция (VI) является экзотермической, энтальпия реакции отрицательна, энтропия положительна, термодинамически разрешена, энергия

Гиббса отрицательна. При появлении трис(гидроксиметил)фосфина в реакционной системе протекает реакция (VII), которая термодинамически запрещена и может осуществляться только за счет энергии реакции гидролиза (VIII). Таким образом, термодинамический анализ данных превращений свидетельствует в пользу того, что реакции (V), (VII) с учетом сопряженных реакций (VI), (VIII) и соответственно суммарные реакции (V)→(VI), (VII)→(VIII) практически осуществимы (табл. 2).

При этом реакция образования гидроксиметилфосфина (II) в условиях металлокомплексного катализа, независимо от способа начального формирования трис(гидроксиметил)фосфина, фактически протекает последовательно через реакции (VII) и (VIII). Лимитирующей является реакция (VII), что согласуется с кинетическими исследованиями реакции (I) и представленным механизмом [9].

Важно отметить, что находящийся в составе металлокомплексного гомогенного катализатора трис(гидроксиметил)фосфин оказывает значительное влияние на термодинамику исследуемых реакций

(табл. 2). Реакция (VII) в отличие от (V) в приведенном примере является экзотермической ($\Delta H < 0$). Величины констант равновесия реакций (VII), (VIII) и (VII)→(VIII) значительно превышают аналогичные значения констант равновесия реакций (V), (VI) и (V)→(VI), которые протекают без участия трис(гидроксиметил)фосфина.

В соответствии с представленным материалом жидкофазный синтез трис(гидроксиметил)фосфина представляет собой последовательность элементарных стадий, включающих ввод реагентов в каталитическую координационную сферу металла, превращение координированных молекул и регенерацию исходной формы каталитического комплекса.

Основными особенностями жидкофазного синтеза трис(гидроксиметил)фосфина являются многоступенчатый механизм и большое количество комплексов, образующихся в ходе процесса.

Каталитический цикл, ответственный за скорость всего процесса, состоит из двух ключевых стадий: взаимодействия PH_3 с этилендииминном в смешаннолигандном трис(гидроксиметил)фосфиновом комплексе NiCl_2 (лимитирующая стадия) — реакция (VII) и гидролиза образующегося этилендиаминметилфосфина в комплексе по связи C—N, в результате чего образуется гидроксиметилфосфин и происходит регенерация катализатора — реакция (VIII).

Выводы

С использованием квантово-химической расчетной схемы DFT(B3LYP)/LANL2DZ дана оценка влияния лигандов этилендиамина и трис(гидроксиметил)фосфина на свойства металлокомплексного гомогенного катализатора NiCl_2 и последовательность химических превращений в реакции гидроксиметилирования PH_3 формальдегидом.

Установлена основная причина стабильности и устойчивости к дезактивации катализатора NiCl_2 в присутствии этилендиамина и формальдегида — при образовании смешаннолигандного комплекса $\{\text{NiCl}_2\text{—}[\text{H}_2\text{C}=\text{N—CH}_2\text{CH}_2\text{—N}=\text{CH}_2]\text{—}2\text{PH}_3\text{—}6\text{H}_2\text{O}\}$ этилендиимин, входящий в состав комплекса, обладает большими размерами, и именно за счет стерических препятствий увеличивается расстояние между атомом фосфора PH_3 и анионами Cl^- в комплексе, что препятствует протеканию реакции между ними. Образование комплексов NiCl_2 с трис(гидроксиметил)фосфином способствует предотвращению дезактивации катализатора по той же причине. Высокая каталитическая активность комплексов $\{\text{NiCl}_2\text{—P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{—}[\text{H}_2\text{C}=\text{N—CH}_2\text{CH}_2\text{—N}=\text{CH}_2]\text{—}6\text{H}_2\text{O}\}$, обнаруженная при проведении кинетических исследований, объясняется тем, что благодаря лигандам этилендиимину и трис(гидроксиметил)фосфину, способствующим протеканию реакции (I), сдвигается химическое равновесие исследуемой реакции — величины констант равновесия реакций образования гидроксиметилфосфина (VII)→(VIII) значительно превышают аналогичные значения констант равновесия реакций (V)→(VI), которые протекают без участия трис(гидроксиметил)фосфина.

Таким образом, показано, что добавление к катализатору NiCl_2 этилендиамина и последующее образование трис(гидроксиметил)фосфина в реакционной системе значительно улучшают свойства катализатора: стабильность, активность и селективность, происходит многостадийный процесс избирательного изменения механизма и увеличения скорости процесса получения 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] Pat. FRG 1035135 (publ. 1959). Verfahren zur Herstellung von Trioxymethylphosphin.
- [2] Pat. USA 3030421 (publ. 1962). Process for preparing trihydroxymethylphosphine.
- [3] Петров К. А., Паршина В. А. Оксикалфосфины и оксикалфосфиноксиды // 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>].
- [4] Гринштейн Е. И., Брукер А. Б., Соборовский Л. З. Оксиметилирование фосфина и его производных // Докл. АН СССР. 1961. Т. 139. № 6. С. 1359–1362.
- [5] Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972. С. 99–102.
- [6] Pat. USA 3704325 (publ. 1972). Process for tris(hydroxymethyl)phosphine by use of high boiling solvent.
- [7] Pat. USA 3729516 (publ. 1973). Process for tris(hydroxymethyl)phosphine.
- [8] А. с. СССР 138617 (опубл. 1961). Способ получения три(оксиметил)фосфина.

- [9] 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>].*
- [10] Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983. С. 9–46.
- [11] Чуев 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>].*
- [12] Греков Л. И. Дезактивация и активация металлокомплексных катализаторов в жидкофазном синтезе трис(гидроксиметил)фосфина // ЖПХ. 2021. Т. 94. № 7. С. 919–926. <https://doi.org/10.31857/S0044461821070148> [*Grekov L. I. Deactivation and activation of coordination catalysts in liquid-phase synthesis of tris(hydroxymethyl)phosphine // Russ. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. N 7. P. 969–976. <https://doi.org/10.1134/S1070427221070156>].*
-