مدينة الملك عبدالعزيز
للعلوم والتقنية KACST

[19] المملكة العربية السعودية SA
مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

[11] رقم البراءة: ٢٥١٢
[45] تاريخ المنح: ١٤٣١/١١/١٥ هـ
الموافـــق: ٢٠١٠/١٠/٢٣ م

[12] براءة اختراع

[72] اسم المخترع: ريتر جواشيم سي.

[73] مالك البراءة : إنفيستا تيكنولوجيز اس. ايه. ار. ال.
عنوانه: تالستراسه ٨٠، ٨٠٠١ زيورخ، سويسرا
جنسيته: سويسرية

[74] الوكيل: احمد نجدت بازارباشي

[21] رقم الطلب: ٠٧٢٨٠١٠٩

[22] تاريخ الإيداع : ١٤٢٨/٠٢/٢٧هـ
الموافق : ٢٠٠٧/٠٣/١٧م

[30] بيانات الأسبقية:

US	٦٠/٧٨٣٤٦٢	٢٠٠٦/٠٣/١٧م

[51] التصنيف الدولي (IPC^8) : C07F 9/02, 9/00

[56] المراجع:

US	٣٩٢٧٠٥٦	١٩٧٥/١٢/١٦م
US	٣٩٢٥٤٤٥	١٩٧٥/١٢/٠٩م

اسم الفاحص: عبدالعزيز بن فهد الفهيد

[54] اسم الاختراع: طريقة لتنقية مكونات ثلاثي فوسفيت عضوي عن طريق المعالجة بمادة إضافة قاعدية

Method for the purification of triorganophosphites by treatment with a basic additive

[57] الملخص: يتعلق الإختراع بمجال تحضير وإستخدام مركبات ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite. وعلى وجه التحديد، يتعلق الاختراع بالإزالة الجزئية لأحماض الفوسفور phosphorus acids في تيارات ناتج ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite بالمعالجة بمادة إضافة قاعدية. ولأن أحماض الفوسفور phosphorus acids يمكن أن تعمل كعوامل حفازة catalysts للتحلل المائي لثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite ، يمكن أن يكون التحلل المائي hydrolysis لثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite معالج ثابتاً ضد التحلل المائي hydrolysis الآخر عند تعرضه للماء.

عدد عناصر الحماية (١٠)، عدد الأشكال (١)

طريقة لتنقية مكونات ثلاثي فوسفيت عضوي عن طريق المعالجة بمادة إضافة قاعدية

Method for the purification of triorganophosphites by treatment with abasic additive

الوصف الكامل

خلفية الإختراع:

يتعلق الإختراع بمجال تحضير وإستخدام مركبات ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite. وعلى وجه التحديد، يتعلق الاختراع بالإزالة الجزئية لأحماض الفوسفور phosphorus acids في تيارات ناتج ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite بالمعالجة بمادة إضافة قاعدية. ولأن أحماض الفوسفور phosphorus acids يمكن أن تعمل كعوامل حفازة catalysts للتحلل المائي لثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite ، يمكن أن يكون التحلل المائي hydrolysis لثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite معالج ثابتاً ضد التحلل المائي hydrolysis الآخر عند تعرضه للماء.

واحدة أو أكثر من مكونات ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite تفصل عن مخلوط فوسفيت خام crude phosphite محتوي على نواتج التحلل المائي الحمضية acidic hydrolysis.

ويتصل مخلوط الفوسفيت الخام crude phosphite بإضافة قاعدية لإنتاج مخلوط ثاني متضمناً طور أول first phase وطور ثاني second phase. ويتضمن الطور الأول مادة إضافة قاعدية ونواتج التحلل المائي الحمضية acidic hydrolysis.

ويتضمن الطور الثاني واحدة أو أكثر من مكونات ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite.

الجدير بالذكر أن مكونات ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite ذات التركيب العام $P(OR^6)$ $(R^4O)(R^5O)$ و $((R^7O)(R^8O)PO)_nA$)، حيث أن "A" تمثل شق أروماتي aromatic ، أو أروماتي مخلط heteroaromatic radical ، أليفاتي aliphatic مستبدل أو غير مستبدل إختيارياً و n تمثل عدد صحيح أكبر من ١، تستخدم في عدد من التطبيقات التجارية الهامة المشتملة على إستخدامها كمضادات للأكسدة antioxidants، مثبتات stabilizers، مواد إضافة مضادة للتآكل anti-wear، وكليجاندات ligands للطرق الحفزية المتنوعة various catalytic، وعموماً، تنتج مكونات ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite من PX_3 (X= Cl، Br أو I) وكحولات alcohols مناظرة (ROH). ويحدث هذا التفاعل بالتدريج بإستبدال X بـ OR. وعندما X تمثل Cl، يمكن أن تشكل الطريقة أوساط فوسفور phosphites وثاني كلوريديت $(R^4O)PC12$ وفوسفورو كلوريديت phosphorodichloridite $(R^4O)(R^5O)PC1$)، مكونات ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite $(R^4O)(R^5O)P(OR^6)$ وحمض HX.

وتعرف العديد من الطرق لصناعة مكونات الفوسفيت العضوي organophosphites، مثلما وصف في Houben-Weyl, Bd. XXII/2 صفحات ١٢-١٧، ThiemeVerlag، Stuttgart 1964، و El المكمل، صفحات ٤١٣-٤٢١ Stuttgart، New York 1982، بإستخدام PC13 المتاح بسهولة وكحولات alcohols مناظرة. ويمكن إزالة حمض HX acid بالفصل الفيزيائي physical أو بتفاعل حمض acid وقاعدة باستخدام قواعد عضوية organic أو غير عضوية inorganic bases. وبالإضافة إلى ذلك، تصف البراءة الأمريكية رقم ٦.٠٦٩.٢٦٧ ، والبراءة الأمريكية رقم ٦.٠٣١.١٢٠ إستخدام ثلاثي أمينات عضوية triorganoamines لإزالة HCl متبوعاً بغسيل بالماء عند درجات حرارة منخفضة لإزالة أملاح هيدروكلوريد الأمونيوم ammonium hydrochloride salts من مخلوط ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite.

ويبين Houben-Weyl, Bd. XXII/2 فصل ١ وصفحات ٣٠-٣٢، G. ThiemeVerlag، Stuttgart 1964 أن مكونات ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite تحلل مائياً بسهولة في وجود ماء، وبصفة خاصة في وجود مركبات حمضية، لإنتاج واحدة أو أكثر من مركبات ثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي diorganohydrogenphosphite POH $(R^2O)(R^3O)$، ثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي diorganohydrogenphosphite $(R^1O)(HO)PO(H)$، وحمض فوسفوري phosphorous acid H_3PO_3. ويبين Gerard، Hudson و Healy، على الترتيب، (في G. M. Kosolapoif & L. Maier Eds، مركبات الفوسفور العضوية Organic Phosphorous، مجلد ٥ صفحات ٤١-٤٢، Wiley & Sons, New York, 1973؛ Healy et al. J. Inorg. Nucl. Chem., 1974, 36, 2579) أن تفاعل التحلل المائي hydrolysis عبارة عن التحفيز التلقائي نتيجة للخواص الحمضية لثنائي هيدروجين فوسفيت dihydrogenphosphite $(R^3O)POH$ (R^2O)، ثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي diorganohydrogenphosphite $(R^1O)(OH)PO(H)$ و H_3PO_3. ووجد التحلل المائي تحت ظروف قاعدية بأن أبطأ من التحلل المائي hydrolysis في وجود أحماض acids

(Westhe- imer et al., J. Amer. Chem. Soc. 1988, 110, 183)

وبدون إزالة لتلك النواتج من التحلل المائي الحمضية acidic hydrolysis، نتيجة للتحلل المائي، وبذلك يمكن التحلل الكبير والفقد لناتج ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite أثناء المعالجة في نفس التيار والتخزين. ولتحديد هذه الظاهرة جزئياً على الأقل تبين البراءة الأمريكية رقم ٣.٥٥٣.٢٩٨ أن إضافات المركب المحتوي على النيتروجين nitrogen مثل الأمينات amines وأوكسيد الماغنيسيوم magnesium oxide يمكن أن تثبت مكونات ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite جزئياً عن طريق إخماد التحلل المائي hydrolysis . وعلى أية حال، يمكن أن تسبب تلك الإضافات آثار غير مرغوب فيها أو تكون غير متوافقة

مع إستخدام مكونات ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite ، وعلى سبيل المثال، أثناء تحضير عامل حفاز catalyst من ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphites وفلز إنتقالي transition metal أو بادئ حفاز لتفاعلات مثل إضافة الهيدروسيانيد hydrocyanation وإضافة الهيدروفورميل hydroformylation على سبيل المثال. ومن المرغوب وجود طريقة لتثبيت مكونات ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphites بدون إستخدام إضافات قد تقوم بإعداد آثار جانبية غير مرغوب فيها.

وتبين البراءة الأمريكية رقم ٦.٠٦٩.٢٦٧ مثال ١ معالجة تتابعية لمخلوط تفاعل ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphites في مذيب عضوي organic solvent بواسطة ٠.١ عيارى HCl مائي، ٠.١ عيارى NaOH مائي، متبوعاً بماء مقطر.

وتبين البراءة الأمريكية رقم ٦.٨٤٤.٢٨٩ طريقة لإتحاد مخلوط ليجاند خام crude ligand ، محضر على سبيل المثال بواسطة طريقة البراءة الأمريكية رقم ٦.٠٦٩.٢٦٧ ، بمركبات النيكل ثنائي التكافؤ divalent nickel وعوامل إختزال لإنتاج عامل حفاز catalyst عبارة عن معقد من النيكل nickel ومركب فوسفور phosphorus ثنائي الإرتباط. وهذه البراءة تبين أن مخلوط الليجاند الخام crude ligand يمكن أن يحتوى على نواتج ثانوية قد تؤثر على معدل تكوين العامل الحفاز catalyst المحتوي على النيكل nickel. وتبين طرق معالجة تشتمل على إتصال مخلوط ليجاند خام crude ligand مع واحدة أو أكثر، مثلاً، من راتنج عضوي قاعدي basic organic resin أسبوعياً ونظام مذيب solvent ذى طورين لإستخلاص سائل بسائل. وتبين البراءة أن المعالجات المختلفة لليجاند الخام crude ligand قد تتغلب على الأثار المثبطة لمعدل التدهور من شوائب النواتج الثانوية التى توجد في الليجاند الخام crude ligand.

الوصف العام للإختراع:

كما وصف سابقاً، يمكن تحلل مكونات ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite مائياً في ظروف قاعدية basic وحامضية acidic، بواسطة التحلل المائي المحفز بقاعدة الذى يعد أبطأ من التحلل المائي المحفز بحمض acid. وفيما يتعلق بذلك، أكتشف أن نواتج التحلل المائي hydrolysis يمكن أن تزال بالمعالجة بقاعدة قوية، حيث أن التحلل الإجمالى لثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite قد يخفض.

ويشتمل الإختراع الحالي على طريقة لفصل واحدة أو أكثر من مكونات ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite من مخلوط فوسفيت خام crude phosphite محتوي على نواتج التحلل المائي الحمضية acidic hydrolysis بإتصال مخلوط الفوسفيت الخام crude phosphite مع إضافة قاعدية basic لإنتاج مخلوط ثاني متضمن طور أول first phase وطور ثاني second phase. ويتضمن الطور الأول إضافة قاعدية basic وواحدة أو أكثر من المكونات المختارة كلاً على حدة من المجموعة المتكونة من $(R^1O)(HO)PO(H)$، $(R^2O)(R^3O)POH$ و H_3PO_3، حيث أن R^1، R^2 و R^3 تختار كلاً على حدة من المجموعة المتكونة من شقوق ألكيل C_1-C_{18} alkyl، أريل C_6-C_{18} aryl وهيدروكسي أريل hydroxyaryl ، وألكيل حلقي cycloalkyl C_3-C_{18} وهيدروكسي ألكيل hydroxyalkyl ، وبحيث أن R^2 و R^3 يمكن أن يتصلا ببعضهما مباشرة بطريقة إختيارية بواسطة رابطة كيميائية chemical من خلال مجموعة ثنائية التكافؤ وسطية R^9. وتختار R^9 من المجموعة المتكونة من -O-، —S- و —$CH(R_{12})$—، وبحيث أن R^{12} تختار من المجموعة المتضمنة H، أريل C_6-C_{18} aryl وألكيل C_1-C_{18} alkyl.

ويتضمن الطور الثاني واحدة أو أكثر من مكونات ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite مختارة كلاً على حدة من المجموعة المتكونة من $(R^4O)(R^5O)P(OR^6)$ و $((R^7O)(R^8O)PO)_nA$، بحيث أن R^4، R^5، R^6، R^7 و R^8 تختار كلاً على حدة من المجموعة المتكونة من شقوق ألكيل C_1-C_{18} alkyl، أريل C_6-C_{18} aryl ، و ألكيل حلقي C_3- cycloalkyl

C_{18}، وبحيث أن كلاً من R^4 و R^5 و R^6 يمكن توصيلها بواحدة أو بإثنين آخرين إختياراً بطريقة مباشرة عن طريق رابطة كيميائية chemical أو من خلال مجموعة ثنائية التكافؤ متوسطة R^{10}، ويمكن توصيل R^7 و R^8 إختيارياً ببعضهما مباشرة بواسطة رابطة كيميائية chemical أو من خلال مجموعة ثنائية التكافؤ متوسطة R^{11}. وتختار المجموعات ثنائية التكافؤ المتوسطة R^{10} و R^{11} كلاً على حدة من المجموعة المتكونة من -O—، —S- و —$CH(R^{12})$—، وبحيث أن R^{12} تختار من المجموعة المتضمنة H، أريل C_6-C_{18} aryl وألكيل C_1-C_{18} alkyl. ويكون البديل "A" عبارة عن شق أليفاتي aliphatic مستبدل أو غير مستبدل بطريقة إختيارية، أروماتي aromatic، أروماتي مخلط heteroaromatic radical و n تمثل عدد صحيح أكبر من ١. وتشتمل أمثلة A على شقوق أليفاتية C_1-C_{18} aliphatic، أروماتية C_6-C_{28} aromatic، أو أروماتية مخلطة C_3-C_{28} heteroaromatic radicals.

ويمكن أن تتضمن الإضافة القاعدية basic مركب واحد على الأقل مختار من المجموعة المتكونة من $CaCO_3$, NH_4OH, $Ca(OH)_2$, K_2CO_3, Na_2CO_3, KOH, NaOH، راتنج التبادل الأنيوني القاعدي basic anion exchange resin بقوة، وإتحادات منها. وفي أحد التجسيمات، تتضمن الإضافة القاعدية راتنج التبادل الأنيوني القاعدي basic anion exchange resin بقوة، على سبيل المثال، راتنج التبادل الأنيوني القاعدي basic anion exchange resin بقوة المتضمن مجموعات رباعي هيدروكسيد الأمونيوم العضوية tetraorgano-ammonium hydroxide المرتبطة ببوليمر polymer.

وفي أحد تجسيمات الإختراع الحالي، توصل الإضافة القاعدية ومخلوط الفوسفيت الخام crude phosphite عند درجات حرارة فوق حوالي -٢٥°م، على سبيل المثال عند درجات حرارة من حوالي -١٠°م إلى حوالى ٣٠°م.

ثمة في تجسيم آخر من الإختراع الحالي، يحافظ على الطور الأول عند أو فوق أس هيدروجيني pH يقدر بحوالي ١٣.٥ على مدى طريقة الإتصال.

ويتعلق الإختراع الحالي أيضاً بطريقة لفصل مكونات ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite من مخلوط فوسفيت خام crude phosphite محتوي على نواتج التحلل المائي الحامضية acidic hydrolysis التى تتضمن أيضاً خطوة إتصال مخلوط فوسفيت خام crude phosphite مع الماء قبل إتصال مخلوط الفوسفيت الخام crude phosphite مع الإضافة القاعدية basic.

ويتعلق الإختراع الحالي بطرق لفصل مكونات ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite من مخلوط فوسفيت خام crude phosphite محتوي على نواتج تحلل المائي الحمضية بحيث أن الطرق تتضمن أيضاً خطوات لفصل الطور الأول عن الطور الثاني، وإتصال الطور الثاني بالإضافة القاعدية. وفي تجسيم آخر يشتمل الإختراع الحالي على إتصال الطور الثاني بمحلول ملحي بعد الإتصال بالإضافة القاعدية basic.

ويتضمن تجسيم آخر من الإختراع الحالي أيضاً إتصال الطور الثاني بفلز second phase إنتقالي أو مركب فلز إنتقالي لإنتاج عامل حفاز catalysts من ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite وفلز إنتقالي أو بادئ حفاز catalysts. وتشتمل أمثلة الفلزات الإنتقالية أو مركبات الفلز الإنتقالي التى يمكن أن تستخدم على $Ni(COD)_2$ (COD تمثل ١، ٥- أوكتاداايين حلقى 1,5-cyclooctadiene)، $Ni[P(O\text{-}o\text{-}C_6H_4CH_3)_3]_2(C_2H_4)$ و $Ni[P\ (O\text{-}o\text{-}C_6H_4CH_3)3]_3$، وتعرف كلها في المجال. ويمكن أن يكون العامل الحفاز catayst الناتج من ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite وفلز إنتقالي transition metal مفيداً لتفاعلات مثل إضافة الهيدروسيانيد hydrocyanation أو إضافة الهيدروفورميل hydroformylation ، على سبيل المثال.

ويتعلق الإختراع أيضاً بطريقة لتحضير مكونات ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite ، تتضمن إتصال كحول alcohol بـ PCl_3 في وجود ثلاثي أمين عضوي triorganoamine لإنتاج ناتج التفاعل الأول المتضمن واحدة أو أكثر من مكونات فوسفيت عضوي organophosphite وهيدروكلوريد ثلاثي أمين عضوي triorganoamine hydrochloride؛ إزالة هيدروكلوريد ثلاثي أمين عضوي triorganoamine hydrochloride من ناتج التفاعل الأول لإنتاج ناتج التفاعل الثاني المحتوي بطريقة إختيارية على واحدة أو أكثر من ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite ، ثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي diorganohydrogenphosphite $(R^2O)(R^3O)POH$، ثاني هيدروجين فوسفيت عضوي diorganohydrogenphosphite PO(H) $(R^1O)(HO)$ و H_3PO_3، حيث أن R^1 و R^2 و R^3 تختار كلاً على حدة من المجموعة المتكونة من شقوق ألكيل C_1-C_{18} alkyl، أريل C_6- aryl C_{18}، وهيدروكسي أريل hydroxyaryl ، وألكيل حلقي C_3-C_{18} cycloalkyl، وهيدروكسي ألكيل hydroxyalkyl ، وبحيث أن R^2 و R^3 يمكن إتصالهما ببعضهما مباشرة بطريقة إختيارية عن طريق رابطة كيميائية chemical أو من خلال مجموعة ثنائية التكافؤ متوسطة R^9، وبحيث أن R^9 تختار من المجموعة المتكونة من -O—، —S- و —$CH(R^{12})$—، وبحيث أن R^{12} تختار من المجموعة المتضمنة H، أريل C_6-C_{18} aryl وألكيل C_1-C_{18} alkyl؛ وإزالة جزء على الأقل من واحدة أو أكثر من مركبات ثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي diorganohydrogenphosphite $(R^2O)(R^3O)POH$، ثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي diorganohydrogenphosphite $(R^1O)(HO)PO(H)$ و H_3PO_3 بإتصال ناتج التفاعل الثاني مع إضافة قاعدية basic.

شرح مختصر للرسومات:

شكل ١ يمثل تمثيل تخطيطي مبيناً جزء من نواتج التحلل المائي hydrolysis المتبقية في الطور العضوي organic phase بعد الإتصال بتحكم (محلول ملحي) مقارنة بالإتصال مع إضافة قاعدية basic.

الوصف التفصيلي:

يشتمل الإختراع الحالي على طرق لتنقية وتثبيت مكونات ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite لإزالة الشوائب الحمضية acidic من الطور المحتوي على مكونات ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphites. وعلى سبيل المثال، يمكن أن توجد الشوائب الحمضية acidic مثل ثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي diorganohydrogenphosphite $(R^2O)(R^3O)POH$، ثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي diorganohydrogenphosphite (R^1O) $(HO)PO(H)$ و H_3PO_3 نتيجة للشغل المائي لمكونات ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphites خام، مثل (OR^6) $(R^4O)(R^5O)P$، و $((R^7O)(R^8O)PO)_nA$، ومن فوسفورو ثنائي كلوريديت phosphorodichloridite $(R^4O)PC_{12}$ وأوساط فوسفورو كلوريديت phosphorochloridite (R^4O) $(R^5O)PC1$ المستخدمة كمكونات صناعة ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite. وفضلاً عن ذلك، يمكن أن تزداد كميات صغيرة من الشوائب الحمضية acidic الموصوفة سابقاً في التركيز أثناء تخزين مواد ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite بالتحلل المائي المحفز تلقائياً عند التعرض للرطوبة، مما ينجم عن فقد في الإنتاج وآثار غير مرغوب فيها مع إستخدام مكونات ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite في تطبيقات مثل التحفيز. وقد يتم التغلب على أحد تلك العيوب بإزالة الشوائب الحمضية بواسطة الإستخلاص بإضافة قاعدية basic.

وفي أحد التجسيمات على الأقل الواقعة في نطاق الإختراع الحالي، يتم إتصال مخلوط فوسفيت خام crude phosphite متضمن ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite واحد

على الأقل مختار من المجموعة المتكونة من $(R^4O)(R^5O)P(OR^6)$، و $((R^7O)(R^8O)PO)_nA$، وواحدة أو أكثر من مركبات ثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي diorganohydrogenphosphite $(R^2O)(R^3O)POH$، ثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي diorganohydrogenphosphite $(R^1O)(HO)$ PO(H)، و H_3PO_3 مع إضافة قاعدية basic لإنتاج مخلوط ثاني. ويتضمن المخلوط الثاني طورين هما الطور الأول والطور الثاني. ويتضمن الطور الأول الإضافة القاعدية وجزء على الأقل من واحدة أو أكثر من المكونات المتكونة من ثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي diorganohydrogenphosphite $(R^2O)(R^3O)POH$، ثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي diorganohydrogenphosphite $(R^1O)(HO)$ PO(H)، و H_3PO_3. ويتضمن الطور الثاني جزء على الأقل من مكونات الفوسفيت العضوي organophosphites. ويمكن فصل الطور الأول من المخلوط الثاني إختيارياً من الطور الثاني، بإستخدام طرق الفصل العامة المعروفة بذوى الخبرة في المجال. وعلى سبيل المثال، لو أن الطور القاعدي basic phase عبارة عن سائل، مثل NaOH المائي، يمكن إستخدام مرسب وخلاط لتوصيل مخلوط الفوسفيت الخام crude phosphite و NaOH المائي ثم يفصل الطور الثاني المتضمن مكونات ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite من الطور الأول المتضمن شوائب حمضية. ولو أن، على البديل، راتنج التبادل الأنيوني القاعدي basic anion exchange resin يوزع، فإن المصفق أو المرشح قد يستخدم.

ونجد أن R^1، R^2 و R^3 يتم إختيارهم كل على حدة من المجموعة المتكونة من شقوق ألكيل C_1-C_{18} alkyl، أريل C_6-C_{18} aryl، وهيدروكسي أريل hydroxyaryl ، وألكيل حلقي C_3-C_{18} cycloalkyl، وهيدروكسي ألكيل hydroxyalkyl ، وبحيث أن R^2 و R^3 يمكن إتصالهما ببعضهما مباشرة بطريقة إختيارية عن طريق رابطة كيميائية chemical أو من خلال مجموعة ثنائية التكافؤ متوسطة R^9، وبحيث أن R^9 تختار من المجموعة المتكونة من -O-، —S— و —

—$CH(R_{12})$—، وبحيث أن R^{12} تختار من المجموعة المتضمنة H، أريل C_6-C_{18} aryl وألكيل C_1-C_{18} alkyl.

R^4، R^5، R^6، R^7 و R^8 تختار كلاً على حدة من المجموعة المتكونة من شقوق ألكيل C_1-C_{18} alkyl، أريل C_6-C_{18} aryl، و ألكيل حلقي C_3-C_{18} cycloalkyl. ونجد أن كلاً من R^4 و R^5 و R^6 يمكن توصيلها بواحدة أو بإثنين آخرين إختياراً بطريقة مباشرة عن طريق رابطة كيميائية chemical أو من خلال مجموعة ثنائية التكافؤ متوسطة R^{10}، ويمكن توصيل R^7 و R^8 إختيارياً ببعضهما مباشرة بواسطة رابطة كيميائية chemical أو من خلال مجموعة ثنائية التكافؤ متوسطة R^{11}. وتختار المجموعات ثنائية التكافؤ المتوسطة R^{10} و R^{11} كلاً على حدة من المجموعة المتكونة من -O-، -S- و -$CH(R_{12})$-، وبحيث أن R^{12} تختار من المجموعة المتضمنة H، أريل C_6-C_{18} aryl وألكيل C_1-C_{18} alkyl. ويكون البديل "A" عبارة عن شق أليفاتي aliphatic مستبدل أو غير مستبدل بطريقة إختيارية، أروماتي aromatic ، أروماتي مخلط heteroaromatic radical و n تمثل عدد صحيح أكبر من ١.

وتجدر الإشارة إلى أن المادة الإضافة القاعدية basic المستخدمة في الإختراع الحالي يمكن أن تتضمن على واحدة أو أكثر من التركيبات المتضمنة مادة و/أو مركب قاعدي واحد على الأقل. وقد تتضمن المادة الإضافة القاعدية، على سبيل المثال، مركب واحد على الأقل مختار من المجموعة المتكونة من NaOH, KOH, Na_2CO_3, K_2CO_3, $Ca(OH)_2$, NH_4OH, $CaCO_3$، راتنج التبادل الأنيوني القاعدي basic anion exchange resin بقوة، وإتحادات منها. ومن أمثلة راتنجات التبادل الأنيوني القاعدي basic anion exchange resin بقوة المناسبة توجد الراتنجات resins المتضمنة مجموعات هيدروكسيد رباعي الأمونيوم العضوي tetraorgano-ammonium hydroxide المرتبط ببوليمر polymer.

ونظراً لأن معدلات التحلل المائي hydrolysis تكون معتمدة على درجة الحرارة، فيجب أن تكون درجة حرارة الإستخلاص مثالياً منخفضة كلما أمكن مقيدة بحدود فيزيائية physical. وفي حالة عمليات إستخلاص سائل بسائل، نجد أن تأثير الحد الفيزيائى physical على معدل درجات حرارة التشغيل المناسبة، مثلاً تنحصر في درجة التجمد للأطوار السائلة. ونظراً لأن معدل درجة الحرارة القابل للتحقيق يكون عرضة لحدود المعدات المتاحة تحت العملية التجارية، تفضل درجات الحرارة التى تزيد عن حوالي -٢٥°م بوجه عام. وتكون درجة الحرارة الغير محددة لهذه الطريقة مثلاً من حوالى -١٠ إلى ٣٠°م.

ومثالياً يجب أن يبقى الأس الهيدروجيني pH للطور القاعدي basic phase عند أو فوق ١٣.٥ على مدى طريقة الاستخلاص. ويمكن أن ينفذ ذلك بإستخدام ١ محلول عادى لقاعدة قوية في الماء أو راتنج تبادل أنيونى قاعدي basic anion exchange resin بقوة ذى شدة مكافئة. ولو أن إنتاج ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite يولد ملح يشتمل على ملح ضعيف مثل هيدروكلوريد ثلاثي أمين عضوي triorganoamine hydrochloride ، فيجب إزالة الحمض acid الضعيف أولاً للسماح بعملية الاستخلاص الفعالة لشوائب ثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي diorganohydrogenphosphite $(R^2O)(R^3O)POH$، ثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي $(R^1O)(HO)\ PO(H)$، و H_3PO_3 مع إضافة قاعدية basic. ويمكن تحقيق إزالة ملح هيدروكلوريد ثلاثي أمين عضوي بالترشيح و/أو بإستخلاص مائي قبل الإتصال بإضافة قاعدية، مثلاً، كما وصف في البراءة الأمريكية رقم ٦.٠٦٩.٢٦٧ و ٦.٠٣١.١٢٠.

وتجدر الإشارة إلى أن الكمية الكلية للمكافئات المولارية للقاعدة المراد إستخدامها، جزئياً على الأقل، تكون عبارة عن دالة للكمية الكلية للمكافئات المولارية لشوائب ثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي diorganohydrogenphosphite $(R^2O)(R^3O)POH$، ثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي diorganohydrogenphosphite $(R^1O)(HO)\ PO(H)$، و H_3PO_3 التى توجد

قبل المعالجة بإضافة قاعدية basic. وعلى سبيل المثال، يمكن أن تكون الزيادة ١٠ إلى ١٠٠٠ ضعف من القاعدة مناسبة، بشرط أن، في حالة إستخلاص محلول، يتم الحفاظ على الحد الأدنى للأس الهيدروجيني pH المقدر بحوالي ١٣.٥ للمحلول القاعدي على مدى عملية الإستخلاص، في حالة معالجة راتنج resin ، يتم الحفاظ على القاعدية المكافئة.

ويمكن أن يحدد حجم الطور القاعدي basic phase بحدود عملية، مثل حجم المفاعل وسعة الفصل، بحدود الأس الهيدروجيني pH، وبنسب المكافئ المولارى molar للقاعدة إلى الشوائب الحمضية acidic. وعلى سبيل المثال، في حالة إستخلاص بإستخدام NaOH مائي، يمكن أن يكون حجم الطور الأول القاعدي، على سبيل المثال، بين عشر وثلث حجم الطور الثاني من الناتج. ويمكن أن تكون كمية NaOH أو هيدروكسيد رباعي الأمونيوم العضوي tetraorgano-ammonium hydroxide المرتبط ببوليمر polymer ، على سبيل المثال، بين حوالي ٠.٠٠٥ وحوالي ١ مكافئ من الكمية الكلية للفوسفور phosphorus في طور محلول ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite.

ويعد زمن الإتصال، جزئياً على الأقل، بمثابة دالة لمقياس، معدات خلط، ومعدلات التحلل المائي hydrolysis لفوسفيت عضوي محدد تحت ظروف الإستخلاص القاعدي، ويمكن أن تكون، على سبيل المثال، من حوالي ١٥ دقيقة إلى حوالي ٥ ساعات.

وبالنسبة للعديد من الطرق التى تستخدم الإضافة القاعدية basic ، يجب أن تكون واحدة أو أكثر من عمليات الإستخلاص التى تستخدم عشرة أضعاف من القاعدة إلى الحمض acid عند أس هيدروجيني pH أكبر من ١٣ ولمدة حوالي ١٥ إلى ٣٠ دقيقة كافية . وفي حالة المعالجة براتنج التبادل الأنيوني القاعدي basic anion exchange resin بقوة المتضمن مجموعات هيدروكسيد رباعي الأمونيوم العضوية tetraorgano-ammonium hydroxide المرتبطة ببوليمر polymer ، يمكن خلط الطور المحتوي على مركبات الفوسفور

Phosphorous مع كمية محددة مسبقاً من الراتنج resin أو يمكن إمرار الطور المذكور آنفاً من خلال العمود المحتوي على راتنج وتعد كمية الراتنج المستخدمة، جزئياً على الأقل، بمثابة دالة لكمية من الشوائب الحمضية acidic المراد إزالتها. وعلى سبيل المثال، عند إستخدام راتنج التبادل الأنيوني القاعدي basic anion exchange resin بقوة، قد تكون المعالجة مرة واحدة بكمية من مكافئ راتنج إلى زيادة ٦ - ١٠ أضعاف القاعدة إلى الحمض acid كافية. وقد يولد الراتنج resin بإستخدام محلول مائي قاعدي من NaOH كما هو معروف بذوى الخبرة في المجال.

وبشكل نموذجي ، تكون عملية الاستخلاص غير حساسة نسبياً للضغط ، وفيما يتعلق بذلك، تحدد عادة بإعتبارات عملية فقط. ولأسباب عملية، يمكن أن تكون معدلات ضغط التفاعل المفضلة، على سبيل المثال من حوالي (٦٩ كيلوباسكال) إلى حوالي (٣٤٥ كيلوباسكال).

وفي حالة إستخلاص سائل بسائل، قد يحتوى المحلول القاعدي على ملح مذاب، مثل NaCl، لمساعدة عملية الفصل.

ولتجنب التحلل المائي hydrolysis لثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite أيضاً، يجب أن يتم الإتصال بإضافة قاعدية basic مثالياً قريباً بعد إنتاج مخلوط الفوسفيت الخام crude phosphite ويفضل قبل التركيز و/أو التعرض الحراري لمخلوط ناتج الفوسفيت الخام crude phosphite.

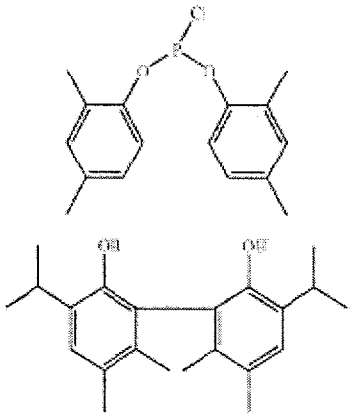
وقد تشتمل المركبات الحمضية acidic المراد إزالتها، لكن دون تحديد، على ثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي diorganohydrogenphosphite $(R^2O)(R^3O)POH$، ثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي diorganohydrogenphosphite $(R^1O)(HO)\ PO(H)$، و H_3PO_3،

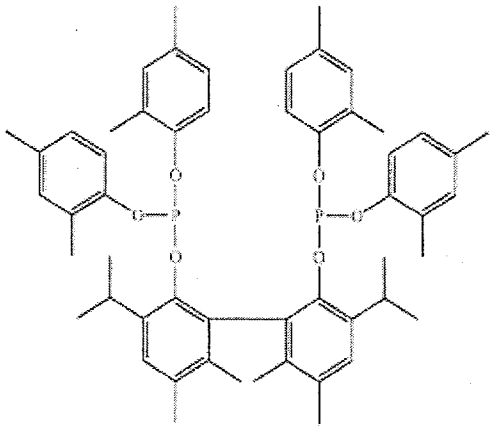
كحولات أروماتية matic alcohols، وهيدروكلوريدات أمونيوم ammonium hydrochlorides وهيدروبروميدات أمونيوم ammoniumhydrobromides.

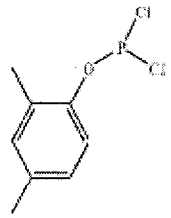
الأمثلة

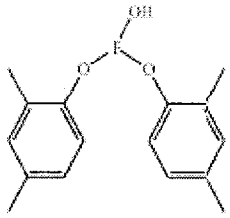
توضح الأمثلة التالية الغير محددة أيضاً تجسيمات الإختراع الحالي.

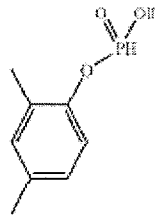
وتحضر أمثلة الإختراع من مخاليط الفوسفيت الخام crude phosphite المحتوي على واحدة أو أكثر من المكونات التى لها التراكيز الكيميائية chemical التالية: ثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي diorganohydrogenphosphite ٥، ثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي diorganohydrogenphosphite ٦، ثلاثي فوسفيت عضوي أحادي الإرتباط ٧ و ٨، فوسفورو كلوريديت phosphorochloridite ١، فوسفورو ثنائي كلوريديت phosphorodichloridite ٤، ثنائي فينول ٢ 2 biphenol، وثلاثي فوسفيت عضوي ثنائي الارتباط ٣ bidentate triorganophosphite 3.

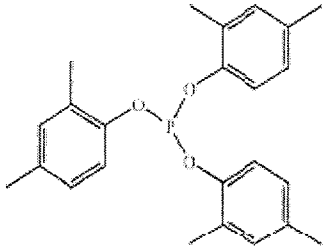


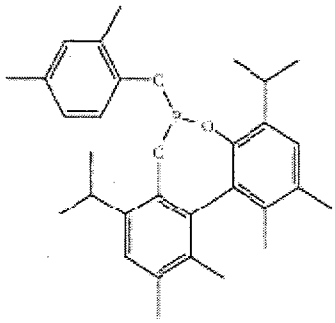












ويبين المثال التالي أن ثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي ٥ acidic diorganohydrogenphosphite ، ثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي ٦ organodihydrogenphosphite، و H_3PO_3 التى تمثل نواتج تحلل المائي الابتدائية primary hydrolysis من ثلاثي فوسفيت عضوي ٧ triorganophosphite ، فوسفورو كلوريديت ١ phosphorochloridite ، ويمكن اختزال فوسفورو ثنائي كلوريديت ٤ phosphorodichloridite أو إزالتها كمياً من محلول محتوي على ثلاثي فوسفيت عضوي أحادي الارتباط وثنائي الارتباط ٧ و ٨ و ٣ bidentate triorganophosphites 7,8, and 3 بالاستخلاص بمحلول مائي من قاعدة قوية. وتلخص النتائج في جدول ١ وتقرر تخطيطياً في الشكل ١. وبالنسبة لتحليل NMR الكمى تم إتحاد ٠.٢٥٠ ميلليلتر من الطور العضوي organic phase ٠.٦٠٠ ميلليلتر من ٠.٠١ مولار أوكسيد ثلاثي فنيل فوسفين molar triphenylphosphine oxide (TPPO) في C_6D_6 ويتم التحليل بواسطة ^{31}P NMR (T1= ٥ ثوانى). وما لم يذكر غير ذلك، يشير مصطلح المحلول الملحي إلى محلول NaCl مائي مشبع (حوالي ٢٦ وزن٪ NaCl).

مثال أ

تخليق فوسفورو كلوريديت phosphorochloridite ١ خام محتوي على مخلوط التفاعل

تم شحن دورق ذى عوارض سعته ٢٠٠٠ ميلليلتر مزود بقلاب علوي تحت درجة حرارة بـ ٤٠٠ ميلليلتر من ١ مولار PCl_3 في طولوين toluene و ٤ ميلليلتر ثلاثي إيثيل أمين triethylamine ٢,٠ مولار 2.0 molar triethylamine في تولوين toluene. وتحت التقليب الشديد، أضيف محلول من ٤١١ ميلليلتر ثلاثي إيثيل أمين triethylamine ٢,٠ مولار 2.0 molar triethylamine في طولوين ومحلول من ٤١١ ميلليلتر ٢، ٤- زايلينول ٢,٠ مولار 2.0 molar 2,4-xylenolفي طولوين toluene كلاً على حدة وفي نفس الوقت عن طريق مضخة متعوجة عند ٢,٣ ميلليمتر/ دقيقة. وأثناء فترة الإضافة، حوفظ على درجة حرارة التفاعل عند ٥٥°م. وقد بين تحليل ^{31}P NMR التحويل إلى فوسفورو كلوريديت phosphorochloridite ١ مناظر (الإزاحة الكيميائية ^{31}P NMR chemical ١٦٢ جزء لكل مليون) في ٩٠٪ إختيارية. وكانت المكونات المحتوية على فوسفور phosphor آخر عبارة عن ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite ٧ (٩٪) وفوسفورو ثنائي كلوريديت phosphorodichloridite ٤ (١٪) التى تمثل المحلول الخام للفوسفورو كلوريديت phosphorochloridite ١ المستخدم في الإستخلاص المائي (تجربة التحكم) بالإضافة إلى الأمثلة أ١ و أ٢.

الإستخلاص المائي (تجربة التحكم)

تحت النيتروجين nitrogen تم إتحاد ٢٥ ميلليلتر من المحلول الخام للفوسفورو كلوريديت phosphorochloridite ١ في طولوين toluene (٠.٥٦ مولار) مع ١٤ ميلليمول من ثلاثي إثيل أمين triethylamine (Et_3N) و ١٠ ميلليلتر ماء (H_2O). وقلب المخلوط بشدة لمدة ٥ دقائق قبل فصل الطورين. ويقوم تحليل ^{31}P NMR للطور العضوي organic phase المبين بإكمال التحلل المائي hydrolysis للفوسفورو كلوريديت phosphorochloridite ١ (١٦٢ جزء

لكل مليون) إلى مخلوط من ثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي diorganohydrogenphosphite ٥ مناظر، ثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي diorganohydrogenphosphite ٦، ومقادير ضئيلة من H_3PO_3 (الإزاحات الكيميائية ^{31}PNMR chemical) -٢ إلى ٢ جزء لكل مليون). وبالتتابع، وصل الطور العضوي organic phase بجزئين متتابعين من ١٠ ميلليمتر ١٣٪ وزن محلول ملحي وجزء واحد من ١٠ ميلليتر ٢٦٪ وزن محلول ملحي بالخلط الشديد لمدة ٥ دقائق، والفصل المتتالي للطورين. وتم تحليل ^{31}PNMR الكمى للطور العضوي organic phase بعد كل معالجة للمحلول الملحي، لكن لوحظ إختزال غير كبير لنواتج التحلل المائي في الطور العضوي organic phase في أي وقت.

مثال أ١

معالجة KOH مائي

تم إتحاد ٢٥ ميلليتر من محلول ٠.٥٦ مولار من الفوسفورو كلوريديت phosphorochloridite ١ في طولوين toluene مع ١٤ ميلليمولار من Et_3N و ١٠ ميلليتر من H_2O، تحت نيتروجين nitrogen وقلب المخلوط بشدة لمدة ٥ دقائق قبل فصل الطورين. ونجد أن تحليل ^{31}PNMR للطور العضوي organic phase بين التحلل المائي hydrolysis الكامل للفوسفورو كلوريديت phosphorochloridite ١ (الإزاحة الكيميائية chemical لـ ^{31}P NMR ١٦٢ جزء كل مليون) إلى مخلوط من ثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي diorganohydrogenphosphite ٥ مناظر، وثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي diorganohydrogenphosphite ٦، وكميات ضئيلة من H_3PO_3 (الإزاحة الكيميائية لـ ^{31}P NMR) -٢ إلى ٢ جزء كل مليون). وبالتتابع، وصل الطور العضوي organic phase بجزئين متتابعين من ١٠ ميلليتر KOH مائي ١ مولار وجزء واحد من ١٠ ميلليتر ٢٦٪ وزن محلول ملحي بالخلط الشديد لمدة ٥ دقائق، وبالتالي فصل الطورين. وتم تحليل ^{31}P NMR الكمى

للطور العضوي organic phase بعد كل معالجة بـ KOH مائي مبيناً الإختزال الكبير لنواتج التحلل المائي acidic hydrolysis بواسطة معالجة KOH المائي.

مثال أ٢

معالجة NaOH مائي

تم إتحاد ٢٥ ميلليلتر من محلول ٠.٥٦ مولار من الفوسفورو كلوريديت phosphorochloridite ١ في طولوين toluene مع ١٤ ميلليمولار من Et_3N و ١٠ ميلليلتر من H_2O، تحت نيتروجين nitrogen. وقلب المخلوط بشدة لمدة ٥ دقائق قبل فصل الطورين. ونجد أن تحليل ^{31}P NMR للطور العضوي organic phase بين التحلل المائي hydrolysis الكامل للفوسفورو كلوريديت phosphorochloridite ١ إلى مخلوط من ثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي diorganohydrogenphosphite ٥ مناظر، وثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي diorganohydrogenphosphite ٦، وكميات ضئيلة من H_3PO_3 (الإزاحة الكيميائية chemical لـ ^{31}P NMR -٢ إلى ٢ جزء كل مليون). وبالتتابع، وصل الطور العضوي organic phase بجزئين متتابعين من ١٠ ميلليلتر NaOH مائي ١ مولار molar وجزء واحد من ١٠ ميلليلتر ٢٦٪ وزن محلول ملحي بالخلط الشديد لمدة ٥ دقائق، وبالتالي فصل الطورين. وتم تحليل ^{31}P NMR الكمي للطور العضوي بعد كل معالجة مبيناً الإختزال الكبير لنواتج التحلل المائي hydrolysis بواسطة معالجة NaOH المائي.

جدول ١

جزء من نواتج التحلل المائي الحمضى ثاني هيدروجين فوسفيت عضوي ٥ Acidic Hydrolysis Products Diorganohydrogenphosphite 5 وثاني هيدروجين فوسفيت عضوي Organodihydrogenphosphite 6 ٦ وH_3PO_3 المتبقية في الطور العضوي organic phase كما تحدد بواسطة ^{31}P NMR

التجربة	الخطوة/ المعالجة	الجزء المتبقى من نواتج التحلل المائي الحمضى acidic hydrolysis في

		الطور العضوي organic phase (٪مول)
ماء	١٠ ميلليلتر ماء، ٨ ميلليمول Et_3N	١٠٠٪
الإستخلاص	١٠ ميلليلتر ١٣ وزن٪ محلول ملحي	٩٩٪
(التحكم)	١٠ ميلليلتر ١٣ وزن٪ محلول ملحي	٩٨٪
	١٠ ميلليلتر ٢٦٪ محلول ملحي	١٠٠٪
مثال أ١	١٠ ميلليلتر ماء، ٨ ميلليمول Et_3N	١٠٠٪
	١٠ ميلليلتر ١ مولار KOH	٤٦٪
	١٠ ميلليلتر ١ مولار KOH	٧٪
	١٠ ميلليلتر ٢٦ وزن٪ محلول ملحي	٥٪
مثال أ٢	١٠ ميلليلتر ماء، ٨ ميلليمول Et_3N	١٠٠٪
	١٠ ميلليلتر ١ مولار NaOH	٣٤٪
	١٠ ميلليلتر ١ مولار NaOH	٤٪
	١٠ ميلليلتر ٢٦ وزن٪ محلول ملحي	صفر٪

ويوضح الشكل ١ النتائج من جدول ١ في شكل بيانى. ويبين المثال التالي والجدول ٢ الفائدة من معالجة راتنج التبادل الأنيوني القاعدي basic anion exchange resin بقوة لنقاء وثبات ثلاثي فوسفيت عضوي ثنائي bidentate triorganophosphite الارتباط خام ٣ تحت التعرض للماء خلال فترة زمنية ممتدة، على سبيل المثال، تحت ظروف التخزين المعينة.

وتجدر الإشارة إلى أن Amberlyst™ A26-OH (شركة Rohm و Haas) تمثل قاعدة قوية، راتنج بوليميرى شبكى macroreticular polymeric resin كبير، النوع ١، أنيوني anionic على أساس بوليميرى تساهمى copolymer من أستيرين ثنائي فينايل بنزلين styrene divinylbenzene مترابط عرضياً محتوي على مجموعات هيدروكسيد أمونيوم رباعي ammonium hydroxide ؛ d تساوى ٦٧٥ جرام كل لتر، تركيز الأماكن النشطة تساوي ٠.٨٠ مكافئ كل لتر.

مثال ب

تخليق مخلوط تفاعل ثلاثي فوسفيت عضوي ٣ ثنائي الإرتباط خام

Synthesis of a Crude Bidentate Triorganophosphite 3

شحن دورق ذى عوارض سعته ٥٠٠ ميلليمتر مزود بقلاب علوي تحت درجة حرارة مضبوطة بـ ٢٠٠ ميلليلتر من ١ مولار PCl_3 molar في طولوين toluene. تحت التقليب الشديد، أضيف محلول من ٢٠٣.٦ ميلليلتر ٢.٠ مولار ٢، ٤- زايلينول 2,4- 2.0 molar xylenol في طولوين toluene كلاً على حدة وفي نفس الوقت عن طريق مضخة متعوجة عند ٢.٩ ميلليمتر/ دقيقة. وأثناء فترة الإضافة، حوفظ على درجة حرارة التفاعل عند ٥°م. وقد بين تحليل ^{31}PNMR التحويل إلى فوسفورو كلوريديت phosphorochloridite ١ مناظر (الإزاحة الكيميائية ^{31}P NMR chemical ١٦٢ جزء لكل مليون) في ٩٠٪ إختيارية. وتحت التقليب الشديد، أضيف ٢٥٢.٨ ميلليمول من Et_3N عند ٢٠°م، متبوعاً بمحلول من ٨٤.٦ ميلليلتر ثنائي فينول ٢ biphenol 2 ١ مولار عن طريق مضخة متعوجة عند ٢ ميلليلتر كل دقيقة. ووصل مخلوط التفاعل بشدة مع ١٥٠ ميلليلتر H_2O. وقد بين تحليل ^{31}PNMR الكمى للطور العضوي organic phase توزيع الفوسفور Phosphorous ٨١ مول٪ ثلاثي فوسفيت عضوي ٣ ثنائي الإرتباط bidentate triorganophosphite 3، ٤ مول٪ ثلاثي فوسفيت عضوي ٨ أحادي الإرتباط bidentate triorganophosphite 8، ١٢ مول٪ ثلاثي فوسفيت عضوي ٧ أحادي الإرتباط bidentate triorganophosphite 7، ونواتج التحلل المائي acidic hydrolysis ٥، ٦، و H_3PO_3 المكافئ ٣ مول٪ من نسبة الفوسفور Phosphorous الكلية. ويمثل هذا المحلول مخلوط تفاعل ثلاثي فوسفيت عضوي ٣ ثنائي الإرتباط خام crude bidentate triorganophosphite 3 مستخدم في معالجة المحلول الملحي (تجربة التحكم أو التجربة المقارنة) والمثال ب١.

معالجة المحلول الملحي (تجربة التحكم أو التجربة المقارنة)

تم إتصال حوالى ٢٠٠ ميلليلتر من مخلوط تفاعل ثلاثي فوسفيت عضوي ٣ ثنائي الإرتباط خام 3 triorganophosphite crude bidentate الذى يمثل ٦٧ ميلليمول فوسفور phosphorus مع ٥٠ ميلليلتر من ٢٦ وزن٪ محلول ملحي. وتم إزالة حوالي ٢٠٪ من المذيب solvent في الفراغ عند ٤٠°م. وخلال ٣٠ دقيقة أزيل المذيب المتبقى في الفراغ عند ٥٥°م، خلال ساعة واحدة. وتم تحليل ^{31}P NMR الكمى للطور العضوي organic phase بعد الإتصال بالمحلول الملحي، للعينة المركزة، لكن لوحظ إختزال غير كبير لنواتج التحلل المائي hydrolysis في الطور العضوي organic phase في أي وقت.

وخفف المخلوط الخام بالطولوين toluene إلى حوالي ٨٠ ميلليلتر مما ينتج مخلوط ٣٣ وزن٪. وأضيف ٠.٤ ميلليلتر من الماء إلى ٤٠ ميلليلتر من هذا المخلوط، الذى يمثل حوالى ٣٤ ميلليمول فوسفور phosphorus وقلب المخلوط بشدة لمدة ٦ أيام مع مراقبة نسبة مركبات الفوسفور Phosphorous بواسطة ^{31}PNMR. وتم تحليل ^{31}PNMR الكمى للطبقة العضوية بعد ساعتين، ١ يوم، ٢ يوم، ٣ يوم، و٦ يوم. وتلخص النتائج في جدول ٢ وتبين التحلل المائي hydrolysis السريع نسبياً لكل مكونات ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite.

مثال ب١

معالجة الراتنج **Resin**

تم إتصال حوالى ٢٠٠ ميلليلتر من مخلوط تفاعل ثلاثي فوسفيت عضوي ٣ ثنائي الإرتباط خام 3 triorganophosphite crude bidentate الذى يمثل ٦٧ ميلليمول فوسفور phosphorus مع ١١.٥ جرام (١٣.٦ ميلليمول مكافئ أنيون هيدروكسى hydroxy anion) من راتنج Amberlyst™ A26-OH resin لمدة يومين. وبعد إزالة الراتنج resin تبخر حوالى ٢٠٪ من المذيب solvent في فراغ عند ٤٠°م، خلال ٣٠ دقيقة. أزيل المذيب المتبقى في الفراغ عند ٥٥°م، خلال ساعة واحدة. وتم تحليل ^{31}PNMR الكمي للطور العضوي organic phase بعد

الإتصال براتنج لمدة ساعتين ويومين. وتبين النتائج الملخصة في الجدول ٢ أن كل نواتج التحلل المائي hydrolysis إزيلت كمياً بعد ساعتين من المعالجة، ولم يلاحظ التحلل المائي لمكونات ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite بعد المعالجة الممتدة بالراتنج resin خلال يومين.

وخفف المخلوط الخام بالطولوين toluene إلى حوالى ٨٠ ميلليلتر مما ينتج مخلوط ٣٣ وزن٪. وأضيف ٠.٤ ميلليلتر من الماء إلى ٤٠ ميلليلتر من هذا المخلوط، الذي يمثل حوالي ٣٤ ميلليمول فوسفور phosphorus وقلب المخلوط بشدة لمدة ١٣ يوم. وتم تحليل ^{31}PNMR الكمى للطبقة العضوية بعد ساعتين، ١ يوم، ٢ يوم، ٣ يوم، و٦ يوم، ١٣ يوم. وعلى النقيض لتجربة التحكم بدون راتنج resin معالجة Amberlyst™ A26-OH لم تلاحظ زيادة كبيرة في نواتج التحلل المائي acidic hydrolysis في أى وقت.

جدول ٢

جزء من نواتج التحلل المائي الحمضى ثاني هيدروجين فوسفيت عضوي ٥ Acidic Hydrolysis Products Diorganohydrogenphosphite 5وثاني هيدروجين فوسفيت عضوي ٦ Orgnodihydrogenphosphite 6 و H_3PO_3 مقارنة بثلاثي فوسفيت عضوي ٣ ثنائي الإرتباط Bidentate Triorganophosphite 3 المتبقية في الطور العضوي organic phase كما تحدد بواسطة ^{31}P NMR

التجربة	خطوة/ معالجة	نواتج التحلل المائي الحمضية acidic hydrolysis (مول٪ فوسفور)	ثلاثي فوسفيت عضوي ٣ ثنائي الإرتباط bidentate triorganophosphite crude 3 (مول٪ فوسفور)
محلول	غسيل H_2O	٣	٨١

ملحي	معالجة المحلول الملحي	٣	٨١
تجربة	بعد التركيز	٣	٨١
(تحكم)	٢ ساعة بـ H_2O	٤	٨١
	١ يوم بـ H_2O	٥	٨٠
	٢ يوم بـ H_2O	١١	٧٥
	٣ يوم بـ H_2O	٦٤	١٦
	٦ يوم بـ H_2O	٦٦	١٥
مثال ب١	غسيل H_2O	٣	٨١
	راتنج resin ٢ ساعة	صفر	٨٤
	راتنج resin ٢ يوم	صفر	٨٤
	٢ ساعة بـ H_2O	صفر	٨٥
	١ يوم بـ H_2O	صفر	٨٥
	٢ يوم بـ H_2O	صفر	٨٥
	٣ يوم بـ H_2O	صفر	٨٥
	٦ يوم بـ H_2O	صفر	٨٥
	١٣ يوم بـ H_2O	صفر	٨٥

أمثلة إضافية

توضح الأمثلة التالية إزالة ٣ مول٪ من الفوسفور Phosphorous الكلي و ٦ مول٪ من الفوسفور Phosphorous الكلي، على الترتيب، لنواتج التحلل المائي الحمضية acidic hydrolysis ثنائي هيدروجين فوسفيت عضوي ٥ 5 diorganohydrogenphosphite وثنائي هيدروجيني فوسفيت عضوي ٦ 6 organohydrogenphosphite و H_3PO_3 عن طريق المعالجة بواسطة NaOH مائي أثناء تشغيل ثلاثي فوسفيت عضوي ٣ ثنائي الإرتباط خام bidentate crude triorganophosphite 3.

مثال ١

تخليق مخلوط تفاعل ثلاثي فوسفيت عضوي ٣ ثنائي الإرتباط خام

Synthesis of a Crude Bidentate Triorganophosphite 3 Reaction Mixture

تم شحن دورق ذى عوارض سعته ٢٠٠٠ ميلليلتر مزود بقلاب علوي تحت درجة حرارة مضبوطة بـ ٤٠٠ ميلليلتر من ١ مولار PCl_3 في طولوين toluene و ٤ ميلليلتر ثلاثي إيثيل أمين triethylamine ٢.٠ مولار 2.0 molar triethylamine في طولوين. وتحت التقليب الشديد، أضيف محلول من ٤١١ ميلليلتر ثلاثي إيثيل أمين triethylamine ٢ مولار في طولوين ومحلول من ٤١١ ميلليلتر ٢، ٤- زايلينول ٢.٠ مولار 2.0 molar triethylamine في طولوين toluene كلاً على حدة وفي نفس الوقت عن طريق مضخة متعوجة عند ٢.٣ ميلليمتر/ دقيقة. وأثناء فترة الإضافة، حوفظ على درجة حرارة التفاعل عند ٥°م. وقد بين تحليل ^{31}P NMR التحويل إلى فوسفورو كلوريديت phosphorochloridite ١ مناظر (الإزاحة الكيميائية chemical $^{31}PNMR$ ١٦٢ جزء لكل مليون) في ٩٠٪ إختيارية. وتحت التقليب الشديد، أضيف ٦٠٠ ميلليمول من Et_3N عند ٢٠°م، متبوعاً بمحلول ٨٧.٩ ميلليلتر من ثنائي فينول biphenol 2 ٢ ١ مولار molar عن طريق مضخة متعوجة بمعدل ١.٢ ميلليلتر كل دقيقة.

الشغل:

وبعد إكتمال التفاعل، تم إتصال مخلوط التفاعل بـ ٣٠٠ ميلليلتر من ١٣ وزن٪ محلول ملحي تحت التقليب الشديد لإزالة أملاح هيدروكلوريد salts hydrochloride ammonium ، ثلاثي إثيل أمين triethylamine. وقد بين ^{31}P NMR الكمي للطور العضوي organic phase (جدول ٣) نواتج التحلل المائي hydrolysis (الإزاحة الكيميائية chemical لـ ^{31}P NMR -٢ إلى ٢ جزء لكل مليون)، المكافئة ٣ مول٪ من نسبة الفوسفور Phosphorous الكلية. وبعد الفصل، وصل الطور العضوي organic phase مع ٣٠٠ ميلليلتر من ٢٠ وزن٪ محلول ملحي محتوي على ٨ ميلليمول من NaOH (الأس الهيدروجيني pH ١٢) متبوعاً بـ ٣٠٠ ميلليلتر من ٢٦

وزن٪ محلول ملحي. وقد بين تحليل ^{31}P NMR الكمى للطور العضوي organic phase نواتج التحلل المائي hydrolysis المكافئة لـ ٣ مول٪ من الفوسفور Phosphorous الكلى (الإزاحة الكيميائية لـ ^{31}P NMR -٢ إلى ٢ جزء لكل مليون)، الذى يبين أن كمية القاعدة المستخدمة لم تكن كافية لإزالة الشوائب الحمضية acidic. وبالتتابع، وصل الطور العضوي organic phase بالتتابع مع ٣٠٠ ميلليلتر من NaOH ١ مولار (الأس الهيدروجيني pH ١٤) و ٣٠٠ ميلليلتر ٢٦ وزن٪ محلول ملحي. وقد بين تحليل ^{31}PNMR الكمى للطور العضوي إزالة نواتج التحلل المائي hydrolysis. وكان التوزيع المولارى molar للفوسفور Phosphorous في الطور العضوي ٨٢٪ ثلاثي فوسفيت عضوي ٣ ثنائي الارتباط 3 bidentate triorganophosphite و ١٨٪ ثلاثي فوسفيت عضوي triorganophosphite ٧ و ٨ أحادي الإرتباط عند الإزاحات الكيميائية لـ ^{31}P NMR ١٣٣، ١٣٢، ١٣٦ جزء لكل مليون، على الترتيب.

جدول ٣

توزيع الفوسفور Phosphorous أثناء الشغل المائي بواسطة NaOH (مثال ١)

خطوة/ معالجة	نواتج التحلل المائي الحمضية acidic hydrolysis (مول٪ فوسفور phosphorus)	ثلاثي فوسفيت عضوي ٣ ثنائي الإرتباط bidentate triorganophosphite 3 (مول٪ فوسفور crude phosphorus)
١٣٪ وزن محلول ملحي	٣	٧٨
٢٠٪ وزن محلول ملحي + ٨ ميلليمول NaOH متبوعاً بـ ٢٦٪ وزن محلول ملحي	٢	٧٩
١ مولار NaOH متبوعاً بـ ٢٦٪ وزن محلول ملحي	صفر	٨٢

مثال ٢: تم شحن دورق ذى عوارض سعته ٥٠٠ ميلليلتر مزود بقلاب علوي تحت درجة حرارة مضبوطة بـ ١٠٠ ميلليلتر من ١ مولار PCl_3 في طولوين toluene و ١ ميلليلتر ثلاثي إيثيل

أمين triethylamine ٢.٠ مولار 2.0 molar triethylamine في طولوين toluene. وتحت التقليب الشديد، أضيف محلول من ١٠٠ ميلليلتر ثلاثي إيثيل أمين triethylamine ٢.٠ مولار 2.0 molar triethylamine في طولوين ومحلول من ١٠٠ ميلليلتر ٢، ٤- زايلينول ٢ مولار 2.0 molar 2,4-xylenol في طولوين كلاً على حدة وفي نفس الوقت عن طريق مضخة متعوجة عند ٢.٩ ميلليمتر/ دقيقة. وأثناء فترة الإضافة، حوفظ على درجة حرارة التفاعل عند ٤٥°م. وقد بين تحليل ^{31}P NMR التحويل إلى فوسفورو كلوريديت phosphorochloridite ١ مناظر (الإزاحة الكيميائية $^{31}PNMR$ chemical ١٦٢ جزء لكل مليون) في ٨٩٪ إختيارية. وتحت التقليب الشديد، أضيف ١٣٠ ميلليمول من Et_3N عند ٢٠°م، متبوعاً بمحلول ٣٧.٥ ميلليلتر من ثنائي فينول ٢ biphenol 2 ١ مولار عن طريق مضخة متعوجة بمعدل ٢ ميلليلتر كل دقيقة.

الشغل:

تم إتصال مخلوط التفاعل بـ ٧٥ ميلليلتر H_2O. وقد بين تحليل $^{31}PNMR$ الكمى للطور العضوي organic phase نواتج التحلل المائي hydrolysis المكافئة ٦ مول٪ من نسبة الفوسفور Phosphorous الكلية (جدول ٤). وبعد فصل الطور المائي، وصل الطور العضوي بالتتابع مع جزئين من ٧٥ ميلليلتر NaOH مائي ١ مولار متبوعاً بـ ٧٥ ميلليلتر من ٢٦ وزن٪ محلول ملحي. وقد بين تحليل ^{31}P NMR الكمى للطور العضوي إزالة نواتج التحلل المائي. وكان التوزيع المولارى molar للفوسفور Phosphorous في الطور العضوي organic phase ٧٦٪ ثلاثي فوسفيت عضوي ٣ ثنائي الإرتباط bidentate triorganophosphite 3 و٢٣٪ ثلاثي فوسفيت عضوي ٧ و ٨ أحادي الإرتباط monodentate triorganophosphite 7 and 8 عند الإزاحات الكيميائية chemical لـ $^{31}PNMR$ ١٣٣، ١٣٢، ١٣٦ جزء لكل مليون، على الترتيب.

جدول ٤

توزيع الفوسفور Phosphorous أثناء الشغل المائي بواسطة NaOH (مثال ٢)

خطوة/ معالجة	نواتج التحلل المائي الحمضية acidic hydrolysis (مول٪ فوسفور)	ثلاثي فوسفيت عضوي ٣ ثنائي الإرتباط bidentate triorganophosphite 3 (مول٪ فوسفور)
H_2O	٦	٧١
الأول ١ مولار NaOH	٤	٧٤
الثاني ١ مولار NaOH	صفر	٧٦

وتجدر الإشارة إلى أن العديد من التعديلات والتجسيمات الأخرى للإختراع المذكورة هنا ستتوافق مع فكر ذوى الخبرة في المجال الذى تتعلق به تلك الإختراعات التى لها فائدة من التوضيحات المقدمة في الأوصاف السابقة والشكل المصاحب. ولذلك، من المفهوم أن الإختراعات لا تحدد بالتجسيمات المحددة المبينة وأن التعديلات والتجسيمات الأخرى يراد إشتمالها في نطاق عناصر الحماية الملحقة.

عناصـــر الحمـــاية

١- طريقـــة لفصـــل واحـــدة أو أكثـــر مـــن مكونـــات ثلاثـــي فوســـفيت عضـــــوي triorganophosphite من مخلوط فوســـفيت خام crude phosphite محتـــــوي علـــى نـــواتج التحلل المـــائي الحمضية acidic hydrolysis ، والطريقة المذكورة تتضمن:

إتصال مخلوط الفوسفيت الخـــام crude phosphite المذكـــور مع إضافة قاعـــــدية basic لإنتاج مخلـــوط ثانـــي متضمن طور أول first phase وطور ثانـــي second phase ، وفيها يتضـــــمن الطور الأول إضافة قاعـــــدية ونواتج التحلـــل المـــــائي الحمضـــــية acidic hydrolysis، وفيهـــا تتضـــمن نواتج التحلل المـــائي الحمضـــــية واحـــدة أو أكثـــــر مـــن المكونات المختارة كلاً على حدة مـــن المجموعـــة المتكـــــونة مـــــــن $(R^1)(HO)PO(H)$، $(R^2O)(R^3O)POH$ و H_3PO_3، حيث أن R^1، R^2 و R^3 تختار كلاً على حدة مـــن المجموعـــة المتكـــونة من شـــــقوق ألكيـــل C_1-C_{18} alkyl، أريل C_6-C_{18} aryl وهيدروكســـــي أريـــل hydroxyaryl ، وألكيـــــل حلقي C_3-C_{18} cycloalkyl وهيدروكسي ألكيـــل hydroxyalkyl ، وبحيث أن R^2 و R^3 يمكن أن يتصلا ببعضهما مباشرة بطـــــريقة إختيارية بواسطة رابطـــة كيميائيـــة chemical من خلال مجموعة ثنائية التكافـــــؤ وسطية R^9؛ و

ويتضمن الطور الثانـــي واحدة أو أكثـــر مـــن مكونـــات ثلاثـــــي فوســـفيت عضـــــــوي triorganophosphite ، وتختار مكونات ثلاثـــي فوسفيت عضـــــــوي triorganophosphite كلاً على حدة من المجموعة المتكونـــة مـــن $(R^4O)(R^5O)P(OR^6)$ و $((R^7O)(R^8O)PO)_nA$، بحيث أن R^4، R^5، R^6، R^7 و R^8 تختار كلاً على حدة من المجموعة المتكونة من شقوق ألكيل C_1-C_{18} alkyl، أريل C_6-C_{18} aryl، وألكيل حلقي C_3-C_{18} cycloalkyl، وبحيث أن كلاً مـــــن

R^4 و R^5 و R^6 يمكن توصيلها بواحدة أو بإثنين آخرين إختياراً بطريقة مباشرة عن طريق رابطة كيميائية chemical أو من خلال مجموعة ثنائية التكافؤ متوسطة R^{10}، وبحيث أن R^7 و R^8 يمكن توصليهما إختيارياً ببعضهما مباشرة بواسطة رابطة كيميائية chemical أو من خلال مجموعة ثنائية التكافؤ متوسطة R^{11}. بحيث أن "A" عبارة عن شق أليفاتى aliphatic مستبدل أو غير مستبدل بطريقة إختيارية، أروماتى aromatic ، أروماتى مخلط heteroaromatic radical وبحيث أن n تمثل عدد صحيح أكبر من ١؛ وبحيث أن R^9، R^{10} و R^{11} تختار كلاً على حدة من المجموعة المتكونة من —O-، -S— و —$CH(R^{12})$—، وبحيث أن R^{12} تختار من المجموعة المتكونة من H، أريل C_6-C_{18} aryl وألكيل C_1-C_{18} alkyl.

٢- الطريقة وفقاً للعنصر ١، وفيها الإضافة القاعدية basic تتضمن مركب واحد على الأقل مختار من المجموعة المتكونة من NaOH, KOH, Na_2CO_3, K_2CO_3, $Ca(OH)_2$, NH_4OH, $CaCO_3$، راتنج التبادل الأنيوني القاعدي basic anion exchange resin بقوة، وإتحادات منها.

٣- الطريقة وفقاً للعنصر ١، وفيها تتضمن الإضافة القاعدية راتنج التبادل الأنيوني القاعدي basic anion exchange resin بقوة.

١ ٤- الطريقة وفقاً للعنصر ٣، وفيها راتنج التبادل الأنيوني القاعدي
٢ basic anion exchange resin بقوة المتضمن مجموعات رباعي هيدروكسيد الأمونيوم
٣ العضوية tetraorgano-ammonium hydroxide المرتبطة ببوليمر polymer.

١ ٥- الطريقة وفقاً للعنصر ١، وفيها توصل الإضافة القاعدية المذكورة ومخلوط الفوسفيت
٢ الخام crude phosphite المذكور عند درجات حرارة من حوالي -١٠°م إلى حوالي ٣٠°م.

١ ٦- الطريقة وفقاً للعنصر ١، وفيها يحافظ على الطور الأول عند أو فوق أس هيدروجيني
٢ pH يقدر بحوالي ١٣,٥.

١ ٧- الطريقة وفقاً للعنصر ١، متضمنة إتصال مخلوط فوسفيت خام crude phosphite مذكور
٢ مع الماء قبل إتصال مخلوط الفوسفيت الخام crude phosphite مع الإضافة القاعدية.

١ ٨- الطريقة وفقاً للعنصر ١، متضمنة أيضاً الخطوات الآتية:
٢ ب) فصل الطور الأول first phase المذكور عن الطور الثاني المذكور؛ و
٣ ج) إتصال الطور الثاني second phase المذكور بالإضافة القاعدية.

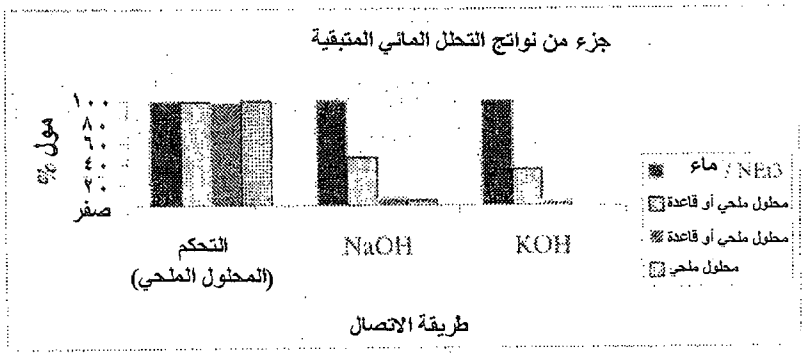
١ ٩- الطريقة وفقاً للعنصر ٨، متضمنة أيضاً الخطوات الآتية:
٢ د) إتصال الطور الثاني second phase بمحلول ملحي.

١ ١٠- الطريقة وفقاً للعنصر ١، متضمنة أيضاً الخطوات الآتية:

٢ إتصال الطور الثاني second phase بفلز إنتقالي transition metal أو مركب فلز

٣ إنتقالي لإنتاج عامل حفاز catalysts من ثلاثي فوسفيت عضوي وفلز إنتقالي

٤ transition metal- triorganophosphite أو بادئ عامل حفاز catalyst.


جزء من نواتج التحلل المائي المتبقية
تحول %
١٠٠
٨٠
٦٠
٤٠
٢٠
صفر
التحكم
(المحلول الملحي)
NaOH
KOH
ماء / NH3
محلول ملحي أو قاعدة
محلول ملحي أو قاعدة
محلول ملحي
طريقة الاتصال

شكل (١)