

Даний винахід стосується способу одержання водорозчинних сульфонованих фосфорорганічних сполук, які є особливо придатними для органічних реакцій, що проводяться з використанням двофазового каталізу.

Однією з найважливіших галузей застосування фосфорорганічних сполук є їх використання як лігандів для елементів, що належать до перехідних металів при одержанні каталітичних систем для різних органічних реакцій, таких як карбонілювання, гідроформілювання, гідроціанування та ізомеризація олефінових сполук.

Ці каталітичні системи загалом використовуються у реакціях, пов'язаних з використанням єдиної фази, і тому потрібна стадія сепарації та регенерації каталізатора, яка інколи буває складною.

На початку 1970-х років були запропоновані водорозчинні сполуки, здатні утворювати комплекси з металевими елементами у нульовому стані окисації. Ці водорозчинні сполуки загалом належать до сімейства фосфорорганічних сполук, які включають принаймні одну сульфонатну групу. Так, F.Joes and M.T.Beck у статті, опублікованій у *React. Kim. Catal. Letters* 2 (1975) 257, та Bawoski et al. у статті, опублікованій у *огляді Nouv. J. Chem.* 2 (1978) 137, описують водорозчинний моноссульфований трифенілфосфін, який не екстрагується органічними розчинниками.

Синтез таких продуктів дав змогу розробити новий метод каталізу, який було названо двофазовим каталізмом. Конкретніше, каталізатор, що складається з комплексів елементів перехідних металів з водорозчинними фосфорорганічними сполуками, знаходиться у водній фазі, тоді як реагенти знаходяться у органічній фазі. Перемішування та емульгування середовища забезпечує ефективний каталіз. Наприкінці реакції каталізатор регенерують простим розділенням двох фаз шляхом декантації.

Компанія Rhone-Poulenc розробила цю методику для проведення кількох важливих органічних реакцій, таких як гідроформілювання олефінів з метою одержання альдегідів, як описано у французьких патентах №№2505322 та 2541675. Інше важливе застосування цієї каталітичної системи, описане, зокрема, у французьких патентах №№2338253 та 2366237, стосується реакції гідроціанування олефінів та ізомеризації одержаних нітрilів, наприклад, у синтезі адипонітрилу, який є важливим хімічним проміжним продуктом, зокрема, у виробництві поліамідних мономерів.

Постійно проводяться дослідження з метою поліпшення економічної ефективності цих процесів, зокрема, шляхом збільшення тривалості циклу та часу життя каталітичної системи, а також зниження витрати каталізатора на одиницю одержаного адипонітрилу.

У ході цих досліджень було помічено деструкцію водорозчинних сульфонованих фосфорорганічних сполук.

Однією з цілей даного винаходу є, зокрема, подолання цих недоліків за допомогою запропонованого водорозчинного сульфонованого фосфорорганічного ліганду, який є стійким до деструкції і, таким чином, пропозиція більш стабільної двофазової каталітичної системи.

З цією метою, винахід пропонує спосіб проведення органічних реакцій за допомогою двофазового каталізу, який включає органічну фазу, що містить реагенти та продукти реакції, водну фазу, що містить каталізатор та водорозчинну сульфоновану фосфорорганічну сполуку, який відрізняється тим, що водорозчинна сульфонована фосфорорганічна сполука піддають видаленню сульфідних сполук чи радикалів.

Згідно з однією кращою характерною ознакою винаходу, сульфонована фосфорорганічна сполука має вагову концентрацію сульфідів менш ніж  $100\text{мг/л}$ , краще менш ніж  $50\text{мг/л}$ .

Згідно з іншою характерною ознакою винаходу, видалення сульфідів здійснюється шляхом їх перетворення на сірчистий газ.

З органічних реакцій, які каталізуються двофазовим каталізмом, можна згадати реакції гідроформілювання, карбонілювання, окисації, ізомеризації та гідроціанування, зокрема, у застосуванні до ненасичених сполук.

Згідно з одним кращим варіантом втілення слід згадати, зокрема, реакцію гідроціанування органічних сполук, що включають принаймні один етиленовий зв'язок, таких як адипонітрил для синтезу, зокрема, лактаму, амінокислота чи мономерні аміни для поліамідів. Цей метод синтезу, зокрема, включає гідроціанування 3-пентенітрилу (ненасиченої органічної сполуки, яка включає одну нітрilьну функцію) до адипонітрилу, для якого особливо придатним є каталізатор, що включає як компонент очищений від сульфідів органофосфін за винаходом.

Так, у випадку такого застосування, показник часу життя каталізатора може бути значно поліпшений. У випадку гідроціанування органічних сполук, що містять кілька етиленових зв'язків, зокрема, дієнів, це поліпшення спостерігається для реакції гідроціанування як першого етиленового зв'язку, так і другого етиленового зв'язку.

Спосіб за даним винаходом дає змогу здійснити гідроціанування бутадієну для синтезу адипонітрилу з каталізатором на основі водорозчинних сульфонованих фосфорорганічних лігандів та принаймні одного металевого елемента у нульовому стані окисації, з витратою каталізатора на кг одержаного адипонітрилу, значно нижчою за ту, що спостерігається для каталізатора чи ліганду, який не було піддано видаленню сульфідів.

Згідно з одним з кращих варіантів втілення винаходу, який є іншою метою винаходу, видалення сульфідів, що входять до складу водорозчинної сульфонованої, фосфорорганічної сполуки, здійснюють шляхом зниження рН розчину фосфорорганічних сполук до значення не вище 4 і утримування розчину при значенні рН не вище 4 до одержання концентрації сульфідів у розчині менш ніж  $100\text{мг/л}$ .

Кількісний аналіз сульфідних сполук у розчині здійснюють, наприклад, методом іонної хроматографії.

Зниження рН розчину може бути здійснене будь-якими придатними засобами. Однак, згідно з одним з кращих варіантів втілення, це зниження здійснюють шляхом додання сильної неорганічної чи органічної кислоти у чистій формі або, краще, у розчині.

Кислий розчин може бути концентрованим чи розведеним розчином.

Як кислоти, придатні за винаходом, можна згадати кислоти, що мають, наприклад,  $pK_a$  не вище 4, відповідні ангідриди, та, більш узагальнено, будь-яку сполуку, яка є хімічно інертною по відношенню до фосфорорганічної сполуки і може знижувати рН розчину.

Кислотами, які можна згадати як необмежувальний приклад, є сірчана кислота, хлористоводнева кислота, трифтороцтова кислота, пара-толуолсульфонова кислота, перхлорна кислота та азотна кислота.

Крім того, розчин водорозчинних сульфованих фосфорорганічних сполук є краще водним розчином. Однак, придатними є також розчини, що використовують як розчинник водно-спиртові суміші. Спирт може бути заміщений на будь-який змішуваний з водою розчинник.

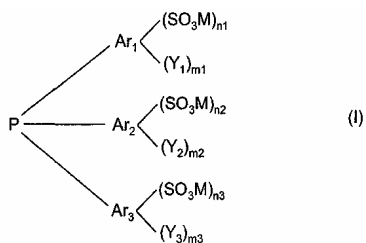
Згідно з іншою характерною ознакою винаходу, розчин утримують при рН не вище 4 та при температурі нижче 100°C, краще від 40°C до 90°C. За одним з кращих варіантів втілення винаходу, сірчистий газ, що утворюється в результаті перетворення сульфідів, видаляють з середовища шляхом винесення флюїдом-носієм. Цей флюїд-носіє є краще неокиснюваним. Так, флюїдами-носіями, придатними за винаходом, є, наприклад, азот, діоксид карбону, водяна пара, рідкісні чи інертні гази та збіднене на кисень повітря.

Водорозчинні сульфовані фосфорорганічні сполуки, придатні для обробки за способом даного винаходу та застосовні як ліганди у процесах двофазового каталізу, є загалом сульфованими фосфорорганічними сполуками, одержаними шляхом проведення однієї чи кількох стадій сульфування, як описано у статті, опублікованій у J. Chem. Soc, сторінки 276-288 (1958) або у патенті Великобританії №1066261. Вони можуть бути також одержані шляхом проведення реакції п-хлорбензолсульфонату натрію з дифенілхлорфосфіном, як описано у статті H.Schindlbauer, Monatsh. Chem 96, сторінки 2051-2057 (1965).

Загалом, ці процеси синтезу сульфованих фосфорорганічних сполук не дають змоги одержати сполуку, що не містить сульфідних сполук чи радикалів. Отже, для уникнення деструкції цих сполук при їх використанні як каталізатора чи ліганду у каталітичній системі необхідно, згідно зі способом за винаходом, принаймні частково видалити ці сульфідні.

Як водорозчинні сульфовані фосфінові сполуки, придатні для здійснення винаходу, можна згадати сполуки, що належать до сімейства фосфінових сполук, описаних у французькому патенті № 2338253 чи у патентних заявках WO 97/12857 та EP 0650959.

Таким чином, придатні за винаходом фосфіни відповідають наведеній нижче загальній формулі (I):



у якій:

Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub> та Ar<sub>3</sub>, які можуть бути однаковими чи різними, позначають арильні групи,

Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> та Y<sub>3</sub>, які можуть бути однаковими чи різними, позначають

алкільний радикал, що містить від 1 до 4 атомів карбону,

алкоксильний радикал, що містить від 1 до 4 атомів карбону,

атом галогену,

радикал CN,

радикал NO<sub>2</sub>,

радикал OH,

радикал NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, у якому R<sub>1</sub> та R<sub>2</sub>, що можуть бути однаковими чи різними,

позначають алкільний радикал, який містить від 1 до 4 атомів карбону,

M є неорганічним чи органічним катіонним залишком, обраним таким чином, щоб сполука формули (I) була розчинною у воді, з групи, що включає:

H<sup>+</sup>,

катіони, утворені лужними металами чи лужноземельними металами,

N(R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>R<sub>5</sub>R<sub>6</sub>)<sup>+</sup>, де R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> та R<sub>6</sub>, які можуть бути однаковими чи різними, позначають алкільний радикал, що містить від 1 до 4 атомів карбону, або атом гідрогену,

інші катіони, утворені металами, у яких солі бензолсульфонові кислоти є розчинними у воді,

m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub> та m<sub>3</sub> позначають цілі числа від 0 до 5, які можуть бути однаковими чи різними,

n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> та n<sub>3</sub> позначають цілі числа від 0 до 3, які можуть бути однаковими чи різними, причому принаймні один з них не менше ніж 1.

Як приклади металів, солі бензолсульфонові кислоти яких є розчинними у воді, можна згадати плюмбум, цинк та станум.

У даному тексті вираз «розчинний у воді» загалом позначає сполуку, яка має розчинність принаймні 0,01г на літр води.

Кращими поміж фосфінів формули (I) є такі, у яких:

Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub> та Ar<sub>3</sub> позначають фенільні групи,

Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> та Y<sub>3</sub> позначають групи, обрані з

алкільних радикалів, що містять 1 чи 2 атоми карбону,

алкоксильних радикалів, що містять 1 чи 2 атоми карбону,

M позначає катіон, обраний з групи, що включає:

H<sup>+</sup>,

катіони, утворені Na, K, Ca чи Ba,

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,

катіони тетраметиламонію, тетраетиламонію, тетрапропіламонію та тетрабутиламонію,

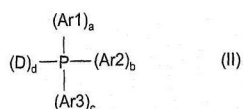
m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub> та m<sub>3</sub> позначають цілі числа від 0 до 3,

n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> та n<sub>3</sub> позначають цілі числа від 0 до 3, причому принаймні один з них більше 1.

Найкращими з цих фосфінів є натрієві, калієві, кальцієві, барієві, амонієві, тетраметиламонієві та тетраетиламонієві солі моно(сульфофеніл)дифенілфосфіну, ді(сульфофеніл)фенілфосфіну та три(сульфофеніл)фосфіну, у яких групи  $\text{SO}_3$  краще знаходяться у мета-положенні.

Як інші приклади фосфінів формули (I), які можуть використовуватись у способі за винаходом, можна згадати солі лужних металів чи лужноземельних металів, амонієві солі та четвертинні амонієві солі (3-сульфо-4-метилфеніл)-біс(4-метилфеніл)-фосфіну, (3-сульфо-4-метоксифеніл)-біс(4-метоксифеніл)фосфіну, (3-сульфо-4-хлорфеніл)-біс(4-хлорфеніл)фосфіну, біс(3-сульфофеніл)фенілфосфіну, біс(4-сульфофеніл)фенілфосфіну, біс(3-сульфо-4-метилфеніл)(4-метилфеніл)фосфіну, біс(3-сульфо-4-метоксифеніл)(4-метоксифеніл)фосфіну, біс(3-сульфо-4-хлорфеніл)(4-хлорфеніл)фосфіну, трис(3-сульфофеніл)фосфіну, трис(4-сульфофеніл)фосфіну, трис(3-сульфо-4-метилфеніл)фосфіну, трис(3-сульфо-4-метоксифеніл)фосфіну, трис(3-сульфо-4-хлорфеніл)фосфіну, (2-сульфо-4-метилфеніл)(3-сульфо-4-метилфеніл)(3,5-дисульфо-4-метилфеніл)фосфіну, (3-сульфофеніл)(3-сульфо-4-хлорфеніл)(3,5-дисульфо-4-хлорфеніл)фосфіну.

Не треба говорити, що можна використовувати суміш цих фосфінів. Зокрема, можливо використовувати суміш моно-, ди- та три-мета-сульфованих фосфінів. Придатними за винаходом є також монодентатні чи бідентатні фосфіни наведених нижче загальних формул (II) чи (III):



де

Ar1 та Ar2, які можуть бути однаковими чи різними, позначають арильні групи чи

арильні групи, що включають один чи кілька замісників, таких як:

алкільний чи алкоксильний радикал, що містить від 1 до 4 атомів карбону,

атом галогену,

принаймні гідрофільну групу, таку як:

- $\text{SO}_3\text{M}$ , де M позначає неорганічний чи органічний катіонний залишок, обраний з протону, катіонів, утворених лужними металами чи лужноземельними металами, амонієвих катіонів  $-\text{N}(\text{R})_4$ , у яких символи R, що можуть бути однаковими чи різними, позначають атом гідрогену чи алкільний радикал, який містить від 1 до 4 атомів карбону, інші катіони, утворені металами, чиї солі арилкарбонової кислоти, арилсульфонової кислоти чи арилфосфонової кислоти є розчинними у воді,

- $\text{N}(\text{R})_4$ , у якому символи R, що можуть бути однаковими чи різними, позначають атом гідрогену чи алкільний радикал, який містить від 1 до 4 атомів карбону, -OH,

Ar3 позначає арильну групу, яка включає один чи кілька замісників, таких як:

алкільний чи алкоксильний радикал, що містить від 1 до 4 атомів карбону,

атом галогену,

гідрофільну групу, таку як:

- $\text{COOM}$  чи  $-\text{PO}_3\text{M}$ , де M позначає неорганічний чи органічний катіонний залишок, обраний з протону, катіонів, утворених лужними металами чи лужноземельними металами, амонієвих катіонів  $-\text{N}(\text{R})_4$ , у яких символи R, що можуть бути однаковими чи різними, позначають атом гідрогену чи алкільний радикал, який містить від 1 до 4 атомів карбону, інші катіони, утворені металами, чиї солі арилкарбонової кислоти чи арилфосфонової кислоти є розчинними у воді,

- $\text{N}(\text{R})_4$ , у якому символи R, що можуть бути однаковими чи різними, позначають атом гідрогену чи алкільний радикал, який містить від 1 до 4 атомів карбону, -OH,

причому принаймні один з вказаних замісників Ar3 є гідрофільною групою,

визначеною вище,

a дорівнює 0 чи 1,

b дорівнює 0 чи 1,

c позначає ціле число від 0 до 3,

D позначає алкільну групу, циклоалкільну групу, алкільну чи циклоалкільну групу, що включає один чи кілька замісників, таких як:

алкоксильний радикал, що містить від 1 до 4 атомів карбону, атом галогену, гідрофільну групу, таку як:

- $\text{COOM}$ ,  $-\text{SO}_3\text{M}$  чи  $-\text{PO}_3\text{M}$ , де M позначає неорганічний чи органічний катіонний залишок, обраний з протону, катіонів, утворених лужними металами чи лужноземельними металами, амонієвих катіонів  $-\text{N}(\text{R})_4$ , у яких символи R, що можуть бути однаковими чи різними, позначають атом гідрогену чи алкільний радикал, який містить від 1 до 4 атомів карбону, інші катіони, утворені металами, чиї солі арилкарбонової кислоти, арилсульфонової кислоти чи арилфосфонової кислоти є розчинними у воді,

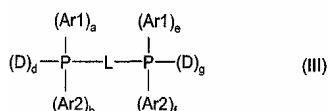
- $\text{N}(\text{R})_4$ , у якому символи R, що можуть бути однаковими чи різними, позначають атом гідрогену чи алкільний радикал, який містить від 1 до 4 атомів карбону,

-OH,

d позначає ціле число від 0 до 3,

сума (a+b+c+d) дорівнює 3,

або,



де

Ar1, Ar2 та d мають значення, вказані вище для формули (II),

кожен з a, b, e та f дорівнює 0 чи 1,

кожен з d та g позначає ціле число від 0 до 2,

сума (a+b+d) дорівнює 2,

сума (e+f+g) дорівнює 2,

L позначає простий валентний зв'язок чи дивалентний вуглеводневий радикал, такий як алкіленовий радикал, циклоалкіленовий радикал, ариленовий радикал, радикал, утворений з гетероциклу, що включає у кільці один чи два атоми оксигену, нітрогену чи сульфур, причому ці різні циклічні радикали безпосередньо зв'язані з одним чи з двома атомами фосфору, або зв'язані з одним чи з двома атомами фосфору за допомогою лінійного чи розгалуженого алкіленового радикалу, що містить від 1 до 4 атомів карбону, а кільце (кільця), що необов'язково утворюють частину двовалентного радикалу L, можуть включати один чи кілька замісників, таких як алкільна група, що містить від 1 до 4 атомів карбону.

Як необмежувальні приклади фосфінів загальної формули (III) можна згадати, зокрема, натрієву сіль 2,2'-біс[ди(сульфonatoфеніл)фосфіно]-1,1'-бінафтилу, натрієву сіль 1,2'-біс[ди(сульфonatoфеніл)фосфінометил]циклобутану (CBDBTS) та натрієву сіль 2,2'-біс[ди(сульфonatoфеніл)фосфінометил]-1,1'-бінафтилу.

Деякі з водорозчинних фосфінів формул (I)-(III) є комерційно доступними.

Щодо одержання інших, слід зробити посилання на загальні чи специфічні способи синтезу фосфінів, описані у загальних посібниках, таких як Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, organische Phosphor-Verbindungen, part 1 (1963).

Зрештою, для одержання не описаних водорозчинних похідних можливо, починаючи з фосфінів, що не включають яких-небудь визначених вище водорозчинних замісників, здійснити введення одного чи кількох з цих гідрофільних замісників, так, сульфонатні групи, наприклад, можуть бути введені шляхом проведення реакції з SO<sub>3</sub> у сірчаній кислоті. Карбоксилатна, фосфонатна та четвертинна амонієва групи можуть бути аналогічно введені шляхом застосування хімічних методів, відомих для цього типу синтезу.

Як водорозчинні сульфовані фосфорорганічні сполуки, придатні за винаходом, можна також згадати сполуки BISBIS, NORBOS та BINAS, описані у статті Boy Cornils and Emile G. Kuntz, опублікованій у «Journal of Organometallic Chemistry», №502 (1995), стор.177-186. Аналогічно, до контексту винаходу попадають також водорозчинні фурилфосфінові сполуки, описані у ще не опублікованій французькій патентній заявці №98/06559, поданій 20.05.98.

Як згадувалось вище, ці очищені від сульфїту фосфорорганічні сполуки використовують, зокрема, як компоненти каталізаторів, що включають елемент з групи перехідних металів, обраний, наприклад, з групи, що включає нікол, кобальт, ферум, рутеній, родій, паладій, осмій, іридій, платину, купрум, аргентум, аурум, цинк, кадмій та меркурій у різних станах окисації.

Як приклади, можна згадати, що, у цих каталізаторах, звичайно, родій має ступінь окисації (I), рутеній має ступінь окисації (II), платина має ступінь окисації (II), паладій має ступінь окисації (II), осмій має ступінь окисації (0), іридій має ступінь окисації (0) і нікол має ступінь окисації (0).

Каталізатор може також включати металеві елементи як промотор чи легуючу домішку.

Інші ознаки та переваги винаходу стануть зрозумілими у світлі подальших прикладів, які наведені лише у допомозу.

#### ПРИКЛАД 1

19,2 кг водного розчину, що містить 30%мас. натрієвої солі трифенілфосфінтрисульфонату і містить спочатку 1540млн<sup>-1</sup> сульфїтів (pH=6,2) поміщають до реактора на 20 літрів, що перемішується турбозмішувачем (180об/хв), обладнаним висхідним холодильником, вхідним отвором для подачі азоту крізь заглибну канюлю та барботер, який містить водний розчин гідроксиду натрію (1моль/літр). Цей розчин дегазують. Потім вводять 222г водного розчину сірчаної кислоти з концентрацією 2моль/літр, що приводить до встановлення pH 1,8. Цю суміш нагрівають до 80°C при перемішуванні під током азоту для видалення сірчастого газу. Кількісний аналіз сульфїтів методом іонної хроматографії зразків, які відбирають кожні 1.5 хвилин, дає змогу контролювати ступінь конверсії сульфїтів на діоксид сульфур. Після 1 години при 80°C вказаний аналіз дав такий результат: 80млн<sup>-1</sup> сульфїтів. Через 1год. 45 хвилин вміст сульфїтів не перевищує 40млн<sup>-1</sup> (поріг чутливості аналізу методом іонної хроматографії). Після 2 годин при 80°C суміш охолоджують при перемішуванні до кімнатної температури. Потім вводять 324г водного розчину гідроксиду натрію з концентрацією 1 моль/літр і одержують очищений від сульфїтів водний розчин TPPTS (pH=5,4).

#### ПРИКЛАД 2

500см<sup>3</sup> очищеного від сульфїтів водного розчину TPPTS з концентрацією 30% мас. за Прикладом 1, поміщають до скляної круглодонної колби на 1 літр, обладнаної стрижнем для магнітного перемішування та висхідним холодильником. Розчин дегазують. Після цього вводять 20г Ni(циклооктадієн)<sub>2</sub> при перемішуванні під током азоту, а потім 350см<sup>3</sup> попередньо дегазованого орто-ксилолу. Цю суміш нагрівають при 45°C протягом 15год. Після охолодження, двофазову систему декантують. Відбирають приблизно 35см<sup>3</sup> водної фази, яка має насичений червоний колір, поміщають до скляного реактора на 150см<sup>3</sup>, обладнаного турбозмішувачем, і продувають аргоном. Цю водну фазу нагрівають до 90°C, а потім додають 3,2см<sup>3</sup> водного розчину хлориду цинку з концентрацією 70% мас. Цю суміш витримують при 90°C при перемішуванні протягом 48 годин. Після охолодження до кімнатної температури відбирають зразок цього водного розчину і аналізують методом ЯМР (ядерного магнітного резонансу) фосфору-31. Аналіз, проведений за допомогою спектрометра

Bruker AMX 300 II® на частоті 121 МГц, показав, що TPPTS не містить сульфідів TPPTS (вміст нижчий за поріг чутливості аналітичного методу, тобто, менш ніж 0,1% мол. від загального вмісту фосфору у розчині).

#### ПРИКЛАД 3

500см<sup>3</sup> водного розчину TPPTS з концентрацією 30% мас, який містить спочатку 1540млн<sup>-1</sup> сульфідів, поміщають до скляної круглодонної колби на 1 літр, обладнаної стрижнем для магнітного перемішування та висхідним холодильником. Розчин дегазують. Після цього вводять 20г Ni(циклооктадієн)<sub>2</sub> при перемішуванні під током азоту, а потім 350см<sup>3</sup> попередньо дегазованого орто-ксилолу. Цю суміш нагрівають при 45°C протягом 15 год. Після охолодження двофазову систему декантують. Відбирають приблизно 35см<sup>3</sup> водної фази, яка має насичений червоний колір, поміщають до скляного реактора на 150см<sup>3</sup>, обладнаного турбозмішувачем, і продувають аргоном. Цю водну фазу нагрівають до 90°C, а потім додають 3,2см<sup>3</sup> водного розчину хлориду цинку з концентрацією 70% мас. Цю суміш витримують при 90°C при перемішуванні протягом 48 годин. Після охолодження до кімнатної температури відбирають зразок цього водного розчину і аналізують методом ЯМР (ядерного магнітного резонансу) фосфору-31. Вказаний аналіз, проведений за допомогою спектрометра Bruker AMX 300 II® на частоті 121МГц, показав, що він містить сульфід TPPTS (пік 43,7млн<sup>-1</sup>), у кількості 4,5% мол. від загального вмісту фосфору у розчині.