

Электрохимические синтезы на основе элементарного фосфора и эфиров фосфористой кислоты

А.П.Томилов, И.М.Осадченко, А.В.Худенко

Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии
111024 Москва, шоссе Энтузиастов, 23, факс (095) 273–2218

Институт химических проблем экологии
400066 Волгоград, ул. Мира, 19а, факс (844–2) 36–3097

Обобщены литературные данные по электрохимическому синтезу фосфористой кислоты и эфиров фосфорной кислоты из элементарного фосфора. Обсуждается возможный механизм электродных процессов. Рассмотрены пути использования электролиза для получения различных производных эфиров фосфористой кислоты. Библиография — 63 ссылки.

Оглавление

I. Введение	1080
II. Синтезы, основанные на анодном окислении фосфора	1080
III. Катодная активация фосфора	1082
IV. Анодное окисление фосфористой кислоты и электрохимические синтезы на ее основе	1083

I. Введение

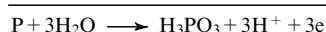
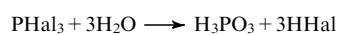
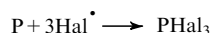
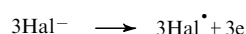
Синтезы фосфорсодержащих соединений на основе элементарного фосфора приобретают важное значение в связи с тем, что позволяют существенно снизить отходы производства по сравнению с классическими методами, использующими хлориды фосфора. В опубликованном в 1993 г. обзоре Дорфмана с сотр.¹ содержатся сведения о химических методах синтеза фосфорсодержащих соединений из элементарного фосфора, однако электрохимические методы в нем не рассматриваются, хотя за последнее десятилетие опубликовано значительное количество работ, показывающих перспективность данного направления. Установлено, что фосфор проявляет электрохимическую активность как в анодных, так и катодных процессах. Это позволяет в мягких условиях получать в одну стадию различные фосфорсодержащие соединения. Электрохимические методы успешно применяются для синтеза различных производных эфиров фосфористой кислоты. И хотя во многих случаях механизм протекающих электродных процессов остается в деталях не ясным, синтетические возможности электрохимических методов очевидны. Целью настоящего обзора является обобщение накопленного к

настоящему времени экспериментального материала в этой области.

II. Синтезы, основанные на анодном окислении фосфора

Найдено,² что белый фосфор в щелочных и кислых растворах дает отчетливую волну окисления на аноде из углеродной пасты при потенциале 1.08 В. Согласно кулонометрическим измерениям на окисление молекулы фосфора в кислых растворах расходуется от 12 до 16 электронов. На основании этого делается вывод, что в результате анодного окисления фосфора образуется смесь фосфорной и фосфористой кислот. В щелочной среде процесс осложняется окислением PH_3 — продукта взаимодействия фосфора с водой.

Интересной попыткой практического использования анодного окисления фосфора является разработка процесса получения фосфористой кислоты окислением суспензии белого фосфора в присутствии галогеноводородных кислот.³ Наилучший выход фосфористой кислоты достигается в присутствии иодистоводородной кислоты. Несколько худшие результаты дала бромистоводородная кислота. Предполагается, что анодный процесс включает несколько стадий: генерацию свободного галогена, взаимодействие последнего с фосфором и, наконец, гидролиз водой образующегося на второй стадии тригалогенида фосфора до фосфористой кислоты.



Галогеноводород в процессе не расходуется, а выступает в роли гомогенного катализатора. Рекомендуется использовать двухфазный электролит, представляющий собой смесь воды и бензола.

А.П.Томилов. Доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник ГОСНИИОХТ. Телефон (095) 273–8798. Область научных интересов: электрохимический синтез органических соединений.

И.М.Осадченко. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИХПЭ.

Область научных интересов: химия соединений фосфора.

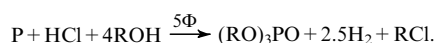
А.В.Худенко. Кандидат химических наук, начальник лаборатории ГОСНИИОХТ.

Область научных интересов: технология органического синтеза, синтез оптически активных веществ.

Дата поступления 19 июля 1995 г.

Данный метод позволяет получать только относительно разбавленные растворы фосфористой кислоты, так как накопление кислоты в ходе электролиза приводит к ее частичному окислению до фосфорной кислоты. Кроме того, образующаяся фосфористая кислота содержит небольшую примесь галогеноводорода, полное удаление которого затруднено.

Значительно больший интерес представляет прямой синтез эфиров фосфорной кислоты. Впервые принципиальная возможность получения эфиров фосфорной кислоты путем электролиза суспензии красного фосфора в алифатическом спирте была показана в работе⁴. Электролиз проводили в бездиафрагменном электролизере с анодом и катодом, изготовленными из графита. В процессе электролиза раствор, содержащий суспензию красного фосфора в алифатическом спирте, насыщали сухим хлористым водородом. Отмечено, что изменение плотности тока в пределах от 400 до 1000 А·м⁻² и температуры от 20 до 50°C практически не влияет на выход триалкилфосфатов. Предполагается, что суммарно процесс анодного окисления протекает по уравнению



Однако количество выделенного алкилхлорида оказалось значительно меньше, чем это можно было ожидать из приведенного выше уравнения. Данным методом были получены следующие эфиры фосфорной кислоты:

Эфир	(MeO) ₃ PO	(EtO) ₃ PO	(BuO) ₃ PO	(C ₅ H ₁₁ O) ₃ PO
Выход, %	77.5	55.0	88.3	83.1

В дальнейшем процесс прямого синтеза алкилфосфатов был исследован более глубоко. Заслуживают внимания указания об использовании вместо хлористого водорода других катализаторов-переносчиков. Так, в работе⁵ описано применение в качестве катализатора-переносчика хлорида меди(II).

Показано, что CuCl₂ окисляет белый фосфор



Анодный процесс сводится к регенерации CuCl₂ за счет окисления хлорида одновалентной меди. Введение HCl снижает выход триалкилфосфата и способствует образованию диалкилфосфита. Электролиз ведут в электролизере с диафрагмой, причем для увеличения растворимости фосфора используют не чистый спирт, а толуольно-спиртовые растворы. В оптимальных условиях (плотность тока (2–6)·10⁻³ А·см², отношение CuCl₂:P₄ ≥ 20) выход алкилфосфатов близок к количественному. Не исключена возможность образования в данном процессе в качестве промежуточного продукта фосфида меди, так как имеются указания на получение триэтилфосфата с высоким выходом анодным растворением фосфида меди в этиловом спирте.⁶

Подробно изучен процесс анодного окисления суспензии белого фосфора в смеси ацетонитрил–спирт в присутствии иодида тетрабутиламмония как фонового электролита.^{7–10}

Интересные исследования проведены в работе¹⁰, где наблюдали за изменением внешнего вида катода. Отмечается, что вскоре после включения тока происходит изменение состояния белого фосфора — он переходит в темно-желтый нерастворимый в органических растворителях осадок с высоким содержанием фосфора. Предполагают, что на этой стадии происходит образование олигомерных структур, которые разрушаются по мере течения электролиза. Этим объясняется малая скорость образования мономерных фосфорсодержащих продуктов в начале электролиза, которая существенно возрастает к концу процесса (рис. 1).

Найдено, что в условиях диафрагменного электролиза алкилфосфаты образуются лишь с незначительным выходом, зафиксировано также присутствие триалкилфосфитов.

Более эффективным оказался бездиафрагменный электролиз,⁸ где процесс образования триалкилфосфата происходит с участием как катодной, так и анодной реакций.

После прохождения теоретического количества электричества более 95% загруженного фосфора превращается в мономерные продукты. При электролизе суспензии белого фосфора в системе алифатический спирт–ацетонитрил–иодид тетрабутиламмония помимо триалкилфосфатов образуются диалкилалкилфосфонаты (RO)₂P(O)R и диалкилфосфиты (RO)₂P(O)H. Выход последних существенно зависит от условий электролиза, особенно от присутствия влаги.¹¹ К сожалению, механизм данной реакции в работе¹¹ не обсуждается. Так, при электролизе суспензии белого фосфора в присутствии этанола при температуре 18–25°C и плотности тока 5 А·см⁻² получена следующая зависимость выхода продуктов электролиза от содержания воды в реакционной массе:

H ₂ O : P ₄ (в молях)	Выход, %	
	(EtO) ₃ PO	(EtO) ₂ P(O)H
В отсутствие воды	81.1	8.9
0.255	73.0	13.8
0.328	70.1	18.8
1.000	72.5	27.0
3.125	50.1	17.4

Таким образом, повышение содержания воды приводит к заметному снижению выхода триалкилфосфата. В отсутствие воды электролиз белого фосфора в системе спирт–ацетонитрил–иодид тетрабутиламмония сопровождается образованием смеси эфиров фосфорной кислоты,⁸ выход которых изменяется в зависимости от природы спирта.

Спирт	Выход по фосфору, %		
	(RO) ₃ PO	(RO) ₂ P(O)H	(RO) ₂ P(O)R
MeOH	70	11	3
EtOH	69	9	14
BuOH	66	7	15

Приведенные выходы получены не в оптимальных условиях и при оптимизации процесса могут быть улучшены.

Применение в качестве фонового электролита иодидов тетраалкиламмония имеет то преимущество, что образующийся в процессе электролиза иодистый алкил восстанавливается на катоде, давая соответствующий углеводород, при этом генерируется фоновый электролит. В итоге брутто-схему процесса можно записать в следующем виде:

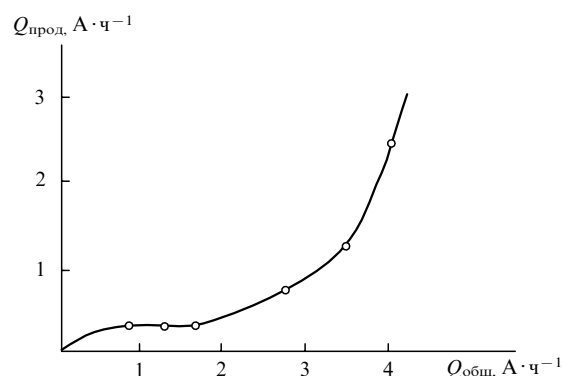
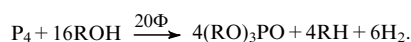


Рис. 1. Зависимость количества электричества ($Q_{\text{прод}}$) затрачиваемого на образование триэтилфосфата, от общего количества электричества ($Q_{\text{общ}}$) при электролизе суспензии фосфора в ацетонитриле в присутствии этанола.¹⁰



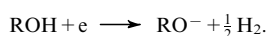
Этот метод не применим к синтезу триарилфосфатов, так как фенол и его производные в этих условиях взаимодействуют с фосфором, давая смесь триарилфосфатов и триарилфосфитов.¹²

Спирт	Выход по фосфору, %	
	(ArO) ₃ PO	(ArO) ₃ P
PhOH	20	46
<i>o</i> -MeC ₆ H ₄ OH	32	38
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ OH	32	11

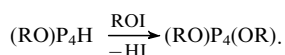
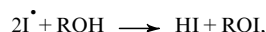
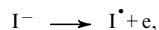
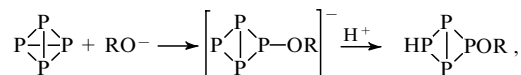
Процесс сопровождается пассивацией анода. Добавление пиридина устраняет пассивацию, однако в этом случае основным продуктом электролиза становится триарилфосфит. Так, в присутствии пиридина выход (PhO)₃P повышается до 78%, а выход (PhO)₃PO остается равным 20%.

Отдельного рассмотрения заслуживает вопрос о механизме образования триалкилфосфатов при электролизе суспензии фосфора в присутствии алифатического спирта и соли галогеноводородной кислоты.

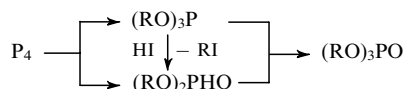
Согласно данным¹¹ первичным актом электрохимического процесса является разряд на катоде молекулы спирта и образование алколят-ионов.⁹



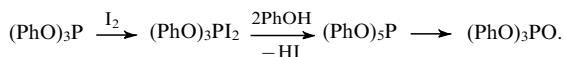
Под действием генерируемых на катоде алколят-ионов происходит разрыв связи P—P в молекуле фосфора (при большом избытке фосфора возможно возникновение полимерных структур), образующийся при этом анион RO₄[−] протонируется и далее взаимодействует с генерируемым на аноде алкилгипоидом



Дальнейшее алкоксилрование в конечном итоге приводит к полному эфиру фосфористой кислоты, который на аноде окисляется до алкилфосфата. На основании приведенных выше рассуждений предложена схема возможных процессов, протекающих при электролизе в одnorазовном электролизере спиртовых растворов иодида татрабутиламина в присутствии белого фосфора.¹¹



В случае фенолов на первой стадии электролиза происходит образование триарилфосфита, который реагирует с генерируемым на аноде иодом и фенолом, давая пентафеноксифосфоран; последний на аноде частично превращается в триарилфосфат.¹²



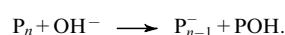
Приведенный выше материал показывает, что электролиз суспензии фосфора в алифатических спиртах (при использовании в качестве фонового электролита солей галогеноводородных кислот) может рассматриваться как путь получения эфиров фосфорной кислоты, минуя стадию

образования галогенидов фосфора. При изучении процесса образования алкилфосфатов обнаружена катодная активация белого фосфора и возможность анодного окисления фосфитов до фосфатов. Эти две особенности заслуживают самостоятельного рассмотрения.

III. Катодная активация фосфора

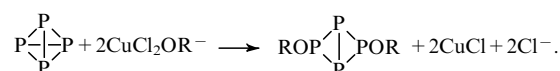
Как уже отмечалось, электрохимический синтез триалкилфосфатов из белого фосфора можно осуществить с удовлетворительным выходом только в электролизере без диафрагмы, т.е. катодный процесс здесь играет существенную роль, вызывая активацию молекул фосфора.

Образование активных частиц фосфора в химических процессах неоднократно обсуждалось в литературе. Например, при исследовании реакций элементарного фосфора с электрофилами в сильноосновной среде предполагается, что под действием основания происходит разрыв связи P—P.¹³



Активация фосфора происходит также под действием аминов.¹⁴ Так, в присутствии триэтиламина белый фосфор реагирует с этиленоксидом.

Высокая активность красного фосфора в присутствии галогенидов меди также объясняется разрывом связи P—P.¹⁵

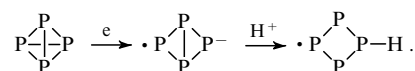


Рассмотрим возможные пути активации молекул белого фосфора в катодных процессах.

Известно, что белый фосфор электрохимически активен. На капельном ртутном катоде он дает отчетливую волну восстановления в области −1.90 В.¹⁶ Процесс включает перенос 12 электронов на молекулу P₄, при этом конечным продуктом восстановления является фосфин.^{17,18} Однако при исследовании электровосстановления суспензии белого фосфора в 50%-ной уксусной кислоте (с добавлением ацетата калия для повышения электропроводности) было обнаружено, что часть фосфора (12.3%) в катодной камере переходит в кислоты фосфора. Так, среди продуктов реакции были обнаружены фосфористая, фосфорноватистая и ортофосфорная кислоты в весовом отношении 45:55:5.¹⁹ Специальные эксперименты показали, что белый фосфор не реагирует с католитом.

Другой интересный факт наблюдали при электровосстановлении суспензии белого фосфора в кислом растворе на свинцовом катоде.²⁰ В первый момент электролиза газобразные продукты на катоде практически не выделяются (рис. 2), и лишь спустя некоторое время начинается совместное выделение водорода и фосфина, причем выход фосфина резко растет, превышая 100% от количества прошедшего электричества. По мере расходования фосфора выход водорода возрастает и достигает теоретического значения. Этот эксперимент показал, что первоначально образуются нелетучие соединения фосфора, которые в ходе электролиза превращаются в фосфористый водород.

Существуют различные взгляды на природу первично образующихся на катоде активных частиц фосфора. Наиболее вероятным является образование частично гидрированных молекул фосфора, возникающих при его восстановлении. Например,



Возможен и другой путь, связанный с генерацией в прикатодном пространстве нуклеофильных частиц. Например,

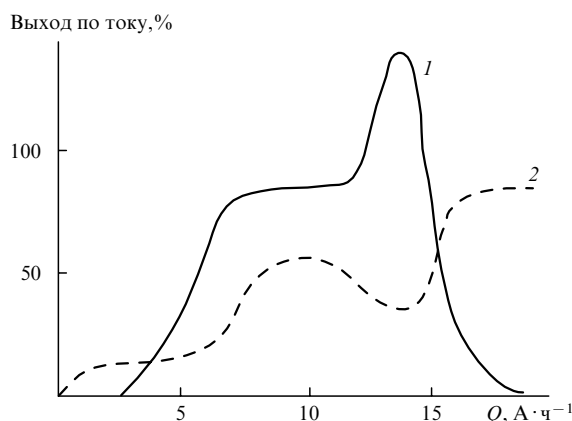
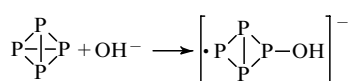
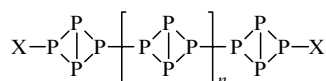


Рис. 2. Образование фосфина (1) и водорода (2) при электролизе суспензии фосфора в растворе серной кислоты.²⁰



Возникающие в обоих случаях радикальные частицы в присутствии избытка фосфора могут давать полимерные структуры типа



X = H или OH.

Обычно такие структуры образуются на первой стадии электролиза.

Описанный выше пример восстановления фосфора на свинцовом катоде хорошо согласуется с первым механизмом, согласно которому первоначально образуются высшие гидриды фосфора, в то время как образование кислот фосфора в катодной камере логичнее объяснить исходя из второго механизма. Этот механизм также демонстрирует роль катодного процесса в синтезе триалкилфосфатов. Можно предположить, что механизм активации фосфора зависит от условий электролиза и главным образом от материала катода. На металлах с высоким перенапряжением водорода более вероятно восстановление P₄ и образование низших гидридов фосфора (первый механизм), а на металлах с низким перенапряжением водорода более вероятна активация фосфора за счет генерируемого на катоде нуклеофила. В частности, активация фосфора в процессе получения триалкилфосфатов происходит под действием образующихся на катоде алколят-ионов.

Электрохимическую активацию молекул фосфора можно использовать в различных синтетических целях. Например, показана возможность получения фосфитов электролизом суспензии красного фосфора в водном растворе этилендиамина.²¹ Фосфит образуется в катодной камере электролизера, при этом выход по загруженному красному фосфору составляет ~40%. В тех же условиях, но в отсутствие этилендиамина единственным продуктом восстановления красного фосфора является фосфин.²² Поскольку фосфор в водном растворе этилендиамина не вступает в химические реакции, остается предположить, что фосфиты образуются за счет взаимодействия электрохимически активированных молекул фосфора с водой. При осуществлении того же процесса в электролизере без диафрагмы с платиновым анодом выход фосфита возрастает незначительно.²³ Это свидетельствует о том, что образование фосфита протекает исключительно за счет катодно-активированного фосфора.

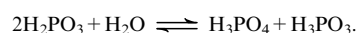
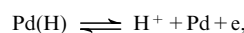
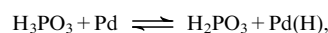
По-видимому, катодной активацией фосфора можно объяснить и образование фосфорорганических соединений при электролизе суспензии белого фосфора в апротонных растворителях в присутствии алкилгалогенидов^{24,25} и ненасыщенных соединений.²⁶ Во всех случаях наблюдали образование соответствующих фосфинов. Например, при электролизе суспензии белого фосфора в ацетонитриле в присутствии стирола получен ряд соединений, основным из которых является монозамещенный фосфин PhCH₂CH₂PH₂ (26%). Другими продуктами реакции являются ди- и тризамещенные фосфины (PhCH₂CH₂)₂PH (0.5%) и (PhCH₂CH₂)₃P (2.5%), а также дифосфин [(PhCH₂CH₂)₂P]₂ (1.0%).²⁶

В присутствии алкилгалогенидов преимущественно образуются третичные фосфины, которые с избытком алкилгалогенида дают четвертичные соли фосфония



IV. Анодное окисление фосфористой кислоты и электрохимические синтезы на ее основе

Свободная фосфористая кислота в 0.5 N H₂SO₄ на палладиевом электроде дает отчетливую волну окисления при потенциале +0.52 В (относительно нас.к.э.).²⁷ Предполагается, что в этих условиях окисление фосфористой кислоты протекает по механизму каталитического дегидрирования.²⁸

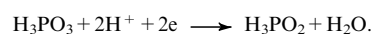


Продуктом окисления фосфористой кислоты является ортофосфорная кислота. На платиновом аноде в щелочной среде окисление протекает с выходом по току ~40%.^{29,30} Добавление в раствор иодистого калия увеличивает выход ортофосфорной кислоты до 66%.³¹ На графитовом аноде в присутствии 0.5 N HCl окисление фосфористой кислоты проходит достаточно эффективно, но требует пропуска 180% от теоретического количества электричества, при этом фосфористая кислота почти полностью окисляется (97%).

В щелочном растворе окисление протекает эффективно даже на никелевом аноде, однако необходимо вполне определенное соотношение между динатрийфосфитом и едким натром. Оптимальное отношение динатрийфосфит:едкий натр = 1.6:1.0 позволяет добиться степени окисления 99% при выходе по току 43%. Процесс можно осуществлять и в бездиафрагменном электролизере, так как потери на восстановление не превышают 1–3%.³²

Натриевые соли фосфористой кислоты являются полярографически активными. Так, однозамещенный фосфит натрия имеет волну восстановления E_{1/2} = –0.605 В (n = 0.4), а двузамещенный — E_{1/2} = –0.42 В (n = 0.7).³³ К сожалению, природа этих волн в работе³³ не обсуждается.

В водном растворе продуктом электрохимического восстановления фосфористой кислоты является фосфонистая кислота.³⁴



В работе³² наблюдали также образование фосфористого водорода.

Отдельного рассмотрения заслуживает электрохимический синтез на основе неполных эфиров фосфористой кислоты. Особенности их электрохимического поведения определяет равновесие

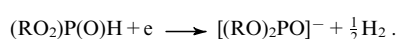


которое практически полностью смещено в сторону четырехкоординированного фосфора.

Диалкилфосфористые кислоты в доступной области потенциалов не окисляются,³⁵ однако в апротонных средах дают волну восстановления на катодах из переходных металлов.³⁶ Так, в ацетонитриле на фоне четвертичных солей аммония диметил- и диэтилфосфиты имеют следующие значения потенциалов восстановления (в В) на различных катодных материалах:

Фосфин	Pt	Ni	Fe	Cu
(MeO) ₂ P(O)H	1.88	1.88	1.90	2.00
(EtO) ₂ P(O)H	1.89	—	2.06	2.04

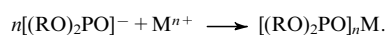
Предполагается, что катодный процесс приводит к образованию анионов, так как на катоде наблюдается выделение водорода.



В пользу того что атом фосфора в анионе является четырехкоординированным, свидетельствует тот факт, что бездиафрагменный электролиз с использованием растворимого анода, приводит к солям диалкилфосфитов со связью металл–фосфор.³⁶ Анодный процесс в данном случае заключается в растворении материала анода с переходом его в ионное состояние

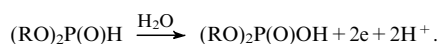


В результате взаимодействия генерируемых на катоде анионов фосфористой кислоты с катионами металла образуются соли^{36, 37}



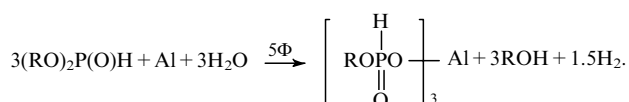
В работе³⁷, где использовался платиновый электрод, описано образование соответствующей платиновой соли.

В водных растворах галогенидов щелочных металлов на графитовом аноде диалкилфосфиты окисляются до диалкилфосфатов.^{38, 39}



Окисление ведут при плотности тока не более 0.01 А·см⁻² и температуре 30–35°C. Выход фосфатов составляет 75–80%. При электролизе низших диалкилфосфитов (Alk = C₁–C₃) процесс сопровождается частичным гидролизом с образованием моноалкилфосфорных кислот.

При электролизе водного раствора диалкилфосфористой кислоты с использованием алюминиевого анода получен алкилфосфат алюминия с выходом 90–95%.⁴⁰

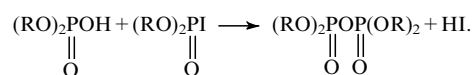
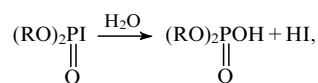


Данный процесс положен в основу промышленного получения отечественного фунгицида системного действия ЭФАЛЬ-50.⁴¹ Технологическая схема существенно упрощается благодаря использованию бездиафрагменного электролизера, снабженного алюминиевыми электродами. Электролиз ведется переменным током с частотой 50 Гц.⁴²

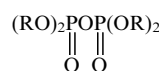
Аналогичным путем из метилфосфоновой кислоты можно получить алюминиевую соль.⁴³

Электролиз диалкилфосфитов в неводной среде с использованием нерастворимого графитового анода приводит к сложной смеси продуктов, более 60% которой составляет

тетраалкилпирофосфат (RO)₂P(O)OP(O)(OR)₂.⁴⁴ Механизм его образования не ясен. Предполагается, что поскольку в качестве фонового электролита используется иодистоводородная кислота, то образующийся на аноде иодангидрид взаимодействует с водой, давая диалкилфосфат; последний реагирует со второй молекулой иодангидрида.⁴⁵



Однако с нашей точки зрения такой механизм маловероятен, так как использование даже тщательно высушенного ацетонитрила не приводит к снижению выхода пирофосфата. Аналогичная реакция, приводящая к образованию диалкил(диалкилпирофосфонатов) (RO)RP(O)OP(O)R(OR), протекает при электролизе ацетонитрильных растворов O-алкилалкилфосфонатов.⁴⁴ Ниже представлены данные по электросинтезу пирофосфатов и пирофосфонатов из эфиров фосфористой кислоты (механизм данной реакции не исследован).



R	Et	Pr ⁿ	Bu ⁿ
Выход, 10 ³	12.2	11.1	11.0
моль · А ⁻¹ · ч ⁻¹			



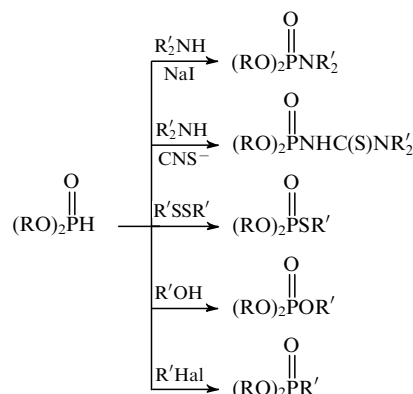
R	Et	Pr	Pr ⁱ	Bu	Bu ⁱ	n-C ₅ H ₁₁	iso-C ₅ H ₁₁
Выход, 10 ³	12.3	8.8	11.6	7.9	10.4	6.3	10.1
моль · А ⁻¹ · ч ⁻¹							



R	iso-C ₃ H ₇	iso-C ₄ H ₉
Выход, 10 ³	11.2	10.2
моль · А ⁻¹ · ч ⁻¹		

Хотя сами неполные эфиры фосфористой кислоты, как уже упоминалось, не подвергаются анодному окислению, они легко реагируют с генерируемыми на аноде галогенами, образуя реакционноспособные галогенангидриды. Эта реакция была успешно использована для синтеза соединений со связями Р–N, Р–S и Р–O. Позднее была показана возможность электрохимического образования связи Р–С.

Общую схему процессов электрохимического фосфорилирования органических соединений можно представить в следующем виде:

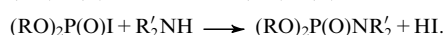
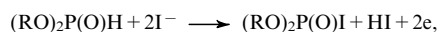


Рассмотрим эти реакции более подробно.

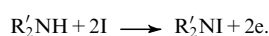
1. Синтез амидофосфатов

При электролизе ацетонитрильных растворов диалкилфосфитов, содержащих в качестве фонового электролита иодид щелочного металла и добавку вторичного амина, зафиксировано образование амидофосфатов с высоким выходом. Процесс ведут в бездиафрагменном электролизере с платиновыми электродами. Выходы амидофосфатов, как правило, превышают 75%. Так, например, при сочетании диметилфосфита с дипропиламином выход амидофосфата составил 76%, с дибутиламином — 83%, а с морфолином — 80%.⁴⁶

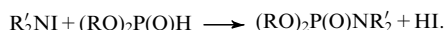
Наиболее вероятный путь, по которому идет данная реакция, заключается в анодном иодировании фосфита.



Возможен и альтернативный путь — анодное иодирование амина

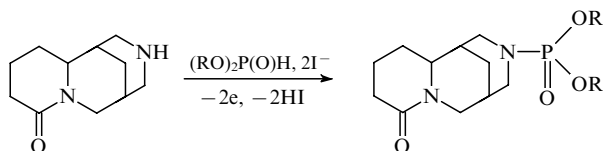


Образующийся в результате этой реакции иодистый амин далее взаимодействует с фосфитом



На основании данных вольтамперометрических измерений и квантово-механических расчетов предпочтение отдается первому пути.⁴⁷

Данная реакция с успехом была использована для фосфорилирования различных алкалоидов. Например, электрохимическим путем осуществлено фосфорилирование цитозина.

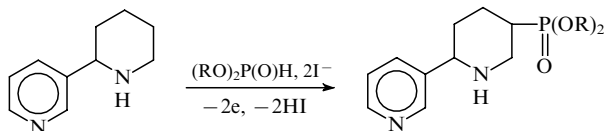


Процесс вели на фоне бромида тетраэтиламмония с добавкой свободного иода. В зависимости от природы R получены следующие выходы продуктов фосфорилирования.⁴⁸

R	Me	Et	Pr	Pr ⁱ	Bu ^t
Выход, %	53	84	78	73	70

С выходом 85–91% осуществлено фосфорилирование L-эфедрина,⁴⁹ лупинина,⁵⁰ пиразида,⁵¹ сальсолидина⁵² и анабазина.^{48, 53}

Процесс фосфорилирования анабазина в суммарном виде выражается уравнением



Выход фосфорилированного продукта зависит от природы радикала R.

R	Me	Et	Pr ⁿ	Pr ⁱ	Bu ⁿ
Выход, %	79.0	91.2	86.4	86.0	87.1

При фосфорилировании хинина установлено, что первоначально происходит окисление гидроксильной группы до карбонильной с образованием соответствующего хинона, который затем фосфорилируется до α-оксифосфоната.⁵⁴

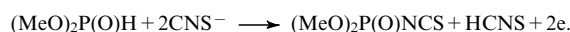
Как уже отмечалось, процесс фосфорилирования аминов протекает с использованием иода в качестве катализатора-переносчика. Другие галогены оказались значительно менее эффективными. Так, при синтезе диэтиламида этилфосфористой кислоты получена следующая зависимость выхода целевого продукта от природы галогенсодержащей добавки:¹⁴

Добавка	I ₂	NaI	NaBr	NaCl
Выход, %	94	92	36	4

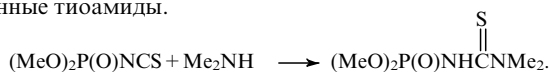
Интересно отметить, что фосфорилирование лупинина происходит наиболее эффективно в присутствии краун-эфиров с добавкой хлорида лития.⁵⁰ По-видимому, присутствие поверхностно-активных веществ благоприятно сказывается на протекании процесса.

2. Синтез тиамидов

Если при электролизе ацетонитрильных растворов диалкилфосфитов в присутствии вторичных аминов вместо иодида натрия в качестве добавки использовать роданид аммония, то характер образующихся продуктов существенно меняется. Наблюдается синтез N-фосфорилированных тиамидов. Как показали данные циклической вольтамперометрии и квантово-механические расчеты, для простейшей системы диметилфосфит – диметиламин наиболее вероятный механизм реакции заключается во взаимодействии фосфита с образующимся на аноде роданоидом.⁵⁵



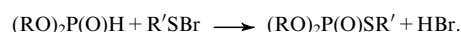
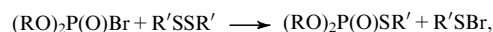
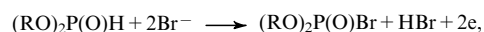
Полученное в результате этой реакции роданопроизводное взаимодействует затем с амином, давая N-фосфорилированные тиамины.



Данная реакция была с успехом использована для фосфорилирования эфедринных алкалоидов. Соответствующие фосфорилированные тиамины были получены с выходом 48–53%. Примерно с таким же выходом образуются фосфорилированные тиамины хинина и лупинина.⁵⁶

3. Синтез тиофосфатов

Электрохимическое генерирование галогенов позволяет осуществить сочетание диалкилфосфористой кислоты с дисульфидом, в результате которого образуются соединения со связью P–S. На основании данных поляризационных измерений исходных компонентов предложен следующий механизм процесса:



Наилучшие результаты получены в присутствии солей брома; с другими галогенидами реакция протекает менее успешно (см., например,⁴⁵).

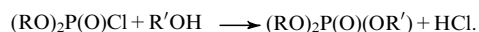
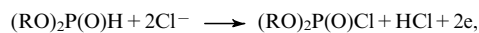
Добавка	NaI	NaBr	NaCl
Выход (EtO) ₂ P(O)SPh, %	73	91	59

Процесс сочетания диэтилфосфита с дифенилдисульфидом ведут в электролизере без диафрагмы, что позволяет получить продукты сочетания с вполне удовлетворительными выходами. Например, при сочетании диметилфосфита с дифенилдисульфидом выход продукта сочетания составил 61%, с дибензилдисульфидом — 71%, а с этиловым эфиром диацетилдисульфида — 75%.

4. Синтез триалкилфосфатов

Анодное окисление диалкилфосфитов в спиртовом растворе в присутствии хлорид-ионов позволяет с высоким выходом получать триалкилфосфаты.⁵⁷

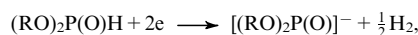
Предполагается, что на первой стадии происходит анодное хлорирование фосфита до хлорангидрида, который затем реагирует со спиртом, давая соответствующий триалкилфосфат.



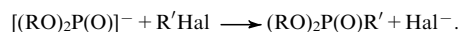
Данный метод позволяет получать эфиры фосфорной кислоты с различными заместителями. Хотя выход эфиров, синтезированных этим путем, несколько ниже, чем в рассмотренных ранее синтезах, метод все же имеет препаративное значение. Так, при сочетании диметилфосфита с метиловым спиртом соответствующий триалкилфосфат был получен с выходом 46%, с этиловым спиртом — с выходом 57%, а с пропиловым спиртом — с выходом 63%. Синтезы проводили с использованием в качестве фонового электролита хлорной кислоты с добавкой хлорида лития. Анод был изготовлен из стеклоуглерода, причем применялся диафрагменный электролизер, хотя необходимость диафрагмы в данном процессе вряд ли может быть обоснована.

5. Синтез фосфонатов

Катодное восстановление диалкилфосфитов в присутствии галогенсодержащих соединений приводит к фосфонатам. Механизм данного процесса существенно отличается от рассмотренных выше. По-видимому, первичным процессом является катодное восстановление диалкилфосфита с образованием аниона $(RO)_2P(O)^-$ (см.³⁶):



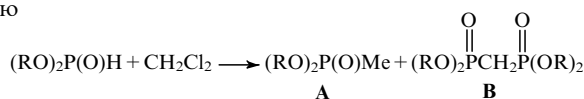
который далее взаимодействует с галогенсодержащим соединением.³⁶



Впервые электрохимический синтез фосфонатов описан в работе⁵⁸. Процесс осуществлен в диафрагменном электролизере на платиновом аноде в среде CH_3CN при плотности тока 0.003–0.005 А·см⁻² и температуре 20°C. В качестве фонового электролита применялся 0.3 М раствор бромид тетраэтиламмония.

В качестве исходных соединений были использованы диметил-, диэтил- и дифенилфосфиты, а также метил- и бензилиодиды и -хлориды. Выход соответствующих фосфонатов находился в пределах 55–65%.

Предложена интересная модификация данной реакции,⁵⁸ где в качестве катода был применен хлористый метилен, содержащий 0.3 М бромид тетраэтиламмония и 0.015–0.03 М раствор фосфита (Pt-катод), а в качестве анолита — 0.3 М раствор бромид тетраэтиламмония в хлористом метиле, к которому добавлен циклогексен для связывания выделяющегося брома. Реакция протекает согласно уравнению



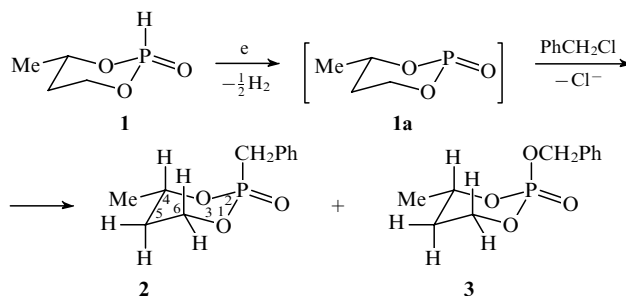
R = Me, Et, Ph.

Выход продуктов **A** и **B** зависит от количества прошедшего электричества. Так, при прохождении 3 Фарадеев на 1 моль фосфита в основном образуется продукт **A**, выход которого

составил: для диметилфосфита — 75%, для диэтилфосфита — 72% и для дифенилфосфита — 51%. Позднее было показано,⁵⁹ что алкилирование фосфитов в присутствии небольших количеств воды протекает более успешно, чем в безводном растворителе. Для осуществления алкилирования был рекомендован следующий состав католита: раствор, содержащий 2 ммоль фосфита и 3 ммоль алкилгалогенида в 25 мл диметилформамида, содержащего 4 ммоль тетрабутиламмония как фонового электролита и 4 ммоль воды.

В этих условиях, например, осуществлено сочетание диэтилфосфита с иодистым бутилом с выходом 74%, однако с бромистым бутилом выход составил только 49%, с бромистым бензилом — 60%, а с хлористым бензилом — 55%. Эти данные показывают, что в качестве сочетающегося компонента необходимо использовать соединения, имеющие достаточно подвижный атом галогена. В других примерах выходы фосфонатов колеблются в пределах 56–58%.

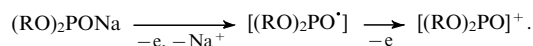
Реакция электрохимического алкилирования *цис*-2-гидро-2-оксо-4-метил-1,3,2-диоксафосфоринана (**1**) с экваториально ориентированными метильной и оксогруппами протекает стереоселективно и приводит к 2-бензил-2-оксо-4-метил-1,3,2-диоксафосфоринану с выходом 60–70%.⁶⁰ Наряду с фосфонатом **2** был выделен фосфат **3**, механизм образования которого еще не изучен.



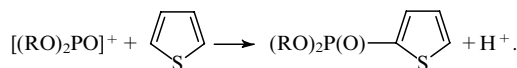
В противоположность диалкилфосфитам натриевые соли диалкилфосфористых кислот легко окисляются на Pt-аноде в растворах ацетонитрила на фоне перхлората натрия.⁶¹

R в $(RO)_2PONa$	Et	Pr ⁱ	Pr ⁿ	Bu ⁿ
$E_{1/2}$, В	0.45	0.50	0.63	0.63

Предполагается, что окисление протекает по уравнению

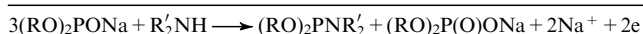
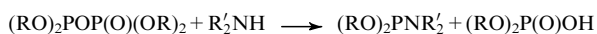
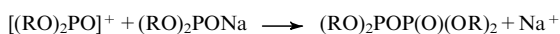
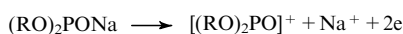


Электролиз такой системы в присутствии ароматических и гетероциклических соединений приводит к соответствующим фосфонатам. Например,

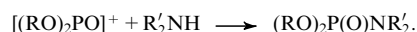


Помимо тиофена в данную реакцию были вовлечены фуран, хинолин и нафталин. Выход продуктов фосфорилирования колебался в пределах 25–30%, причем реакция сопровождалась образованием ряда побочных продуктов, таких как $(RO)_2P(O)H$, $(RO)_2P(O)R$, $(RO)_3PO$.⁶¹

В присутствии вторичных аминов при потенциале окисления диалкилпирофосфита натрия был осуществлен синтез амидоэфиров фосфористой кислоты.⁶² Предполагается, что реакция идет по следующему пути:



При наличии в растворе большого избытка амина возможно протекание процесса ⁶³



Электрохимическим путем были синтезированы следующие амидофосфиты: $(EtO)_2PNEt_2$, $(BuO)_2PNEt_2$ и $(BuO)_2PNBu_2$ с выходами 30, 20 и 32% соответственно.

* * *

Как показывает материал настоящего обзора, электролиз с успехом можно использовать для синтеза триалкилфосфатов из белого и красного фосфора. Заслуживают внимания сведения о каталитическом влиянии галогенидов меди на синтез алкилфосфатов. Изучение закономерностей образования триалкилфосфатов показало принципиальную возможность прямого синтеза фосфитов из элементного фосфора, а также возможность электрохимического окисления фосфитов и диалкилфосфитов до соответствующих фосфатов и пирофосфатов. Отмечены перспективы использования электролиза для получения различных производных диалкилфосфитов.

Авторы выражают благодарность Международному научно-техническому центру (грант №136) за финансовую поддержку настоящей работы.

Литература

1. Я.А.Дорфман, М.М.Алешкова, Г.С.Полиμβетова, Л.В.Левина, Т.В.Петрова, Р.Р.Абдреймова, Д.М.Дорошкевич. *Успехи химии*, **62**, 928 (1993)
2. M. Barry, Ch. Tobias. *Electrochem. Technol.*, **4**, 502 (1966)
3. D.A. White, M.J. Dolan. *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1175 (1977)
4. С.Л.Варшавский, А.П.Томилов, Ю.Д.Смирнов. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **7**, 598 (1962)
5. Я.А.Дорфман, Р.Р.Абдреймова, В.Н.Стажок, Г.С.Полиμβетова, Д.Н.Акбаева, С.М.Айбасова. В кн. *Новости электрохимии органических соединений*. (Тез. докл. XIII совещания по электрохимии органических соединений). Тамбовский ин-т химического машиностроения, Тамбов, 1994. С.42
6. А.с. 1244927 СССР; *Бюл. изобрет.*, (26), 256 (1986)
7. А.С.Ромахин, И.М.Зарипов, Ю.Г.Будникова, Ю.А.Игнатьев, Е.В.Никитин, А.П.Томилов, Ю.М.Каргин. *Электрохимия*, **25**, 780 (1980)
8. А.С.Ромахин, Ю.Г.Будникова, И.М.Зарипов, Ю.М.Каргин, Е.В.Никитин, А.П.Томилов, Ю.А.Игнатьев, В.В.Смирнов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1322 (1992)
9. А.В.Бухтиаров, В.Н.Голышин, О.В.Кузьмин. *Журн. общ. химии*, **56**, 1356 (1986)
10. А.С.Ромахин, И.М.Зарипов, Ю.Г.Будникова, Ю.М.Каргин, Е.В.Никитин, А.П.Томилов, Ю.А.Игнатьев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1328 (1992)
11. Ю.Г.Будникова, Ю.М.Каргин, И.М.Зарипов, А.С.Ромахин, Ю.А.Игнатьев, Е.В.Никитин, А.П.Томилов, В.В.Смирнов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2033 (1992)
12. Ю.Г.Будникова, Ю.М.Каргин, И.М.Зарипов, А.С.Ромахин, Ю.А.Игнатьев, Е.В.Никитин, А.П.Томилов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2039 (1992)
13. Н.К.Гусарова, Б.А.Трофимов, С.Ф.Малышева, С.Н.Арбузова, С.И.Шайхудинова, В.И.Дмитриев, А.В.Полубенцев, А.И.Албанов. *Журн. общ. химии*, **63**, 53 (1993)
14. Б.Е.Иванов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2244 (1989)
15. Я.Е.Дорфман, Р.Р.Абдреймова, Л.В.Левина, Т.В.Петрова. *Журн. общ. химии*, **59**, 481 (1989)
16. А.П.Томилов, И.М.Осадченко. *Журн. аналит. химии*, **21**, 1498 (1966)
17. И.Н.Браго, А.П.Томилов. *Электрохимия*, **4**, 697 (1968)
18. А.П.Томилов, И.Н.Браго, И.М.Осадченко. *Электрохимия*, **4**, 1153 (1968)
19. И.М.Осадченко, А.П.Томилов. *Журн. общ. химии*, **39**, 469 (1969)
20. Н.Я.Шандринов, А.П.Томилов. *Электрохимия*, **4**, 237 (1968)
21. И.М.Осадченко, А.П.Томилов. *Электрохимия*, **29**, 408 (1993)
22. И.М.Осадченко, А.П.Томилов. *Электрохимия*, **29**, 406 (1993)
23. И.М.Осадченко, А.П.Томилов. *Журн. прикл. химии*, **65**, 1034 (1995)
24. Л.В.Каабак, М.И.Кабачник, А.П.Томилов. *Журн. общ. химии*, **36**, 2060 (1966)
25. Л.Ф.Филимонова, Л.В.Каабак, А.П.Томилов. *Журн. общ. химии*, **39**, 2174 (1969)
26. Л.В.Каабак, Н.Я.Шандринов, А.П.Томилов. *Журн. общ. химии*, **40**, 584 (1970)
27. Trasatti, A. Alberti. *J. Electroanal. Chem.*, **12**, 236 (1966)
28. А.М.Луныцкас. *Тр. АН ЛССР*, **3**, 42 (1965)
29. А.с. 461057 СССР; *Бюл. изобрет.*, (7), 47 (1975)
30. A. Hickling, D. Johnson. *J. Electroanal. Chem.*, **13**, 100 (1967)
31. И.М.Осадченко, А.П.Томилов, В.В.Рублев. *Электрохимия*, **9**, 1492 (1973)
32. M. Baudler, D. Shellenberg. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **340**, 113 (1965)
33. M. Baudler, A. Bougardt. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **350**, 186; 203 (1967)
34. Пат. 1130548 Франция (1957)
35. А.П.Томилов, Ю.М.Каргин, И.Н.Черных. В кн. *Электрохимия элементарноорганических соединений. Элементы IV, V, VI групп Периодической системы*. Наука, Москва, 1986. С. 118
36. А.В.Бухтиаров, В.В.Михеев, А.В.Лебедев, Ю.Г.Кудрявцев. *Журн. общ. химии*, **61**, 889 (1991)
37. В.Ф.Павличенко, А.Е.Преснов, А.П.Томилов. *Электрохимия*, **31**, 538 (1995)
38. И.М.Осадченко, А.П.Томилов. В кн. *Новости электрохимии органических соединений*. (Тез. докл. XII совещания по электрохимии органических соединений). Ин-т орг. химии и углехимии, Караганда, 1990. С.57
39. А.с. 601284 СССР; *Бюл. изобрет.*, (13), 79 (1978)
40. И.М.Осадченко, А.П.Томилов. *Электрохимия*, **26**, 596 (1990)
41. И.М.Осадченко, А.П.Томилов. *Хим. пром-сть*, 612 (1995)
42. И.М.Осадченко, А.П.Томилов. В кн. *Новости электрохимии органических соединений*. (Тез. докл. XIII совещания по электрохимии органических соединений). Тамбовский ин-т химического машиностроения, Тамбов, 1994. С.109
43. И.Н.Осадченко, А.П.Томилов. *Журн. прикл. химии*, **68**, 1036 (1995)
44. В.Ф.Павличенко, А.Е.Преснов, А.П.Томилов. *Журн. общ. химии*, **65**, 1347 (1995)
45. S. Torii, H. Tanaka, N. Sayo. *J. Org. Chem.*, **44**, 2938 (1979)
46. S. Torii, N. Sayo, H. Tanaka. *Tetrahedron Lett.*, **46**, 4471 (1979)
47. А.М.Газалиев, М.Ж.Журинов, Б.И.Тулеев, С.Д.Фазылов. В кн. *Новости электрохимии органических соединений*. (Тез. докл. XII совещания по электрохимии органических соединений). Ин-т орг. химии и углехимии, Караганда, 1990. С.63
48. А.М.Газалиев, М.Ж.Журинов, С.Д.Фазылов. *Новые биоактивные производные алкалоидов*. Гылым, Алма-Ата, 1992
49. А.М.Газалиев, М.Ж.Журинов, С.Д.Фазылов. В кн. *Новости электрохимии органических соединений*. (Тез. докл. XII совещания по электрохимии органических соединений). Ин-т орг. химии и углехимии, Караганда, 1990. С.47
50. А.М.Газалиев, С.Н.Белецкий, М.Ж.Журинов, А.Е.Хованских, Е.Б.Майзель, К.Д.Муканова. В кн. *Новости электрохимии органических соединений*. (Тез. докл. XII совещания по электрохимии органических соединений). Ин-т орг. химии и углехимии, Караганда, 1990. С.43
51. А.М.Газалиев, М.Ж.Журинов, А.Н.Табыганова, А.С.Есалиев. В кн. *Новости электрохимии органических соединений*. (Тез. докл. XII совещания по электрохимии органических соединений). Ин-т орг. химии и углехимии, Караганда, 1990. С.49
52. А.М.Газалиев, М.Ж.Журинов, Т.С.Омаров. В кн. *Новости электрохимии органических соединений*. (Тез. докл. XII совещания по электрохимии органических соединений). Ин-т орг. химии и углехимии, Караганда, 1990. С.42
53. А.М.Газалиев, М.Ж.Журинов, С.А.Дюсембаев, А.А.Абдувахадов, Д.Н.Данилов, З.Тиябаев. В кн. *Новости электрохимии органических соединений*. (Тез. докл. XII совещания по электрохимии органических соединений). Ин-т орг. химии и углехимии, Караганда, 1990. С.41

54. А.М.Газалиев, М.Ж.Журинов, С.И.Балицкий. В кн. *Новости электрохимии органических соединений. (Тез. докл. XII совещания по электрохимии органических соединений)*. Ин-т орг. химии и углехимии, Караганда, 1990. С.46
55. А.М.Газалиев, С.Д.Фазылов, Н.М.Иванова, Р.З.Касенов. В кн. *Новости электрохимии органических соединений. (Тез. докл. XIII совещания по электрохимии органических соединений)*. Тамбовский ин-т химического машиностроения, Тамбов, 1994. С.34
56. А.М.Газалиев, С.Д.Фазылов, Р.З.Касенов, А.Б.Татеева, М.Ж.Журинов. В кн. *Новости электрохимии органических соединений. (Тез. докл. XIII совещания по электрохимии органических соединений)*. Тамбовский ин-т химического машиностроения, Тамбов, 1994. С.96
57. H.Ohmori, S.Nakai, V.Sekiguchi, M.Masui. *Chem. Pharm. Bull.*, **27**, 1700 (1979)
58. В.А.Петросян, М.Е.Ниязымбетов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1945 (1988)
59. В.А.Петросян, М.Е.Ниязымбетов, Т.К.Барышникова, В.А.Дорохов. *Докл. АН СССР*, **302**, 852 (1988)
60. В.А.Петросян, Э.Н.Нифантьев, М.Е.Ниязымбетов, Р.К.Магдеева, Н.С.Магометова, В.К.Бельский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 444 (1996)
61. M.Kimura, T.Yamashita, T.Kurata, Y.Sawari. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 259 (1990)
62. Е.В.Никитин, А.С.Ромахин, О.В.Паракин. *Докл. АН СССР*, **258**, 678 (1981)
63. Е.В.Никитин, А.С.Ромахин, О.В.Паракин. *Журн. общ. химии*, **54**, 1262 (1984)

ELECTROCHEMICAL SYNTHESSES BASED ON ELEMENTAL PHOSPHORUS AND PHOSPHOROUS ESTERS

A.P.Tomilov, I.M.Osadchenko, A.V.Khudenko

State Research Institute of Organic Chemistry and Technology

23, Shosse Entuziastov, 111024 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)273-2218

Institute of Chemical Problem of Ecology

19a, Ul. Mira, 400066 Volgograd, Russian Federation, Fax +7(844-2)36-3097

Published data on the electrolysis of phosphorous acid and esters of phosphorous acid from elemental phosphorus are surveyed. A possible mechanism of the electrode processes is discussed. Ways of using electrolysis for the preparation of various derivatives of esters of phosphorous acid are considered.

Bibliography — 63 references.

Received 19th July, 1995