



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 199 545** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁷ **C 07 F 9/09**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2001119733/04, 16.07.2001

(24) Дата начала действия патента: 16.07.2001

(46) Дата публикации: 27.02.2003

(56) Ссылки: Ромахин А.С. и др. Синтез триалкилфосфатов из белого фосфора. - Известия АН СССР. Серия химия, 1992, №6, с.1322-1328. Будникова Ю.Г. и др. Электросинтез из белого фосфора в спирто-водных растворах. - Известия АН СССР, Серия химия, 1992, №9, с.2033-2038. RU 93007140 A1, 20.08.1995. US 2,008,478 A1, 16.07.1935. US 2,407,279 A1, 10.09.1946. US 2,662,095, A1, 08.12.1953. US 4,337,125 A1, 29.06.1982.

(98) Адрес для переписки:
420088, г.Казань, ул. акад.Арбузова, 8,
ИОФХ, патентной группе

(71) Заявитель:

Институт органической и физической химии им.
А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН

(72) Изобретатель: Будникова Ю.Г.,

Каргин Ю.М., Синяшин О.Г., Ромахин А.С.

(73) Патентообладатель:

Институт органической и физической химии им.
А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭФИРОВ КИСЛОТ ФОСФОРА

(57) Реферат:

Изобретение относится к химии фосфоорганических соединений, конкретно к способу получения эфиров кислот фосфора, которые могут найти применение в качестве пластификаторов, присадок к смазочным маслам и жидкому топливу, добавок к полимерам, а также в качестве экстрагентов и комплексообразователей, гербицидов, инсектицидов и антибластических средств. Описывается способ получения эфиров кислот фосфора, характеризующийся тем, что раствор протондонорного реагента и белого фосфора или смеси фосфор - вода на фоне галогенсодержащего электролита в инертном растворителе подвергают электролизу с использованием платинового или стеклоуглеродного анода и платинового, стального или стеклоуглеродного катода при температуре 25-50°C и плотности тока 90-120 мА/см² путем трехкратной загрузки фосфора или смеси фосфор - вода в электролит без выделения продукта после переработки

каждой порции фосфора и процесс ведут до полного исчерпания фосфора, а затем выделяют традиционными методами эфиры кислот фосфора общей формулы [(RA)_nP(O)(H)_m]_kO_x, где если А= О(кислород): а при n=3, m=0, k=1, x=0 - триалкилфосфаты с R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, изо-C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁, C₉H₁₉; или триарилфосфаты с R=C₆H₅, орто-СН₃С₆H₄, пара-Cl-C₆H₄, пара-СН₃С₆H₄, орто-Cl-C₆H₄, пара-Br-C₆H₄, пара-трет-С₄H₉-С₆H₄; при n=2, m=1, k=1, x=0 -диалкилфосфиты с R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉; при n= 2, m= 0, k= 2, x=1 - тетраалкилфосфаты с R=C₂H₅, C₃H₇, изо-C₃H₇, C₄H₉, изо-C₄H₉, изо-C₅H₁₁; если А= N (азот): при n=3, m=0, k=1, x=0 - триамидофосфаты с R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉. Технический результат - увеличение производительности процесса и расширение ассортимента эфиров кислот фосфора. 8 з.п. ф-лы, 10 табл.

RU 2 199 545 C1

RU 2 199 545 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 199 545** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07 F 9/09**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2001119733/04, 16.07.2001

(24) Effective date for property rights: 16.07.2001

(46) Date of publication: 27.02.2003

(98) Mail address:
420088, g.Kazan', ul. akad.Arbusova, 8,
IOFKh, patentnoj gruppe

(71) Applicant:

Institut organicheskoy i fizicheskoy khimii
im. A.E.Arbusova Kazanskogo nauchnogo
tsentra RAN

(72) Inventor: Budnikova Ju.G.,
Kargin Ju.M., Sinjashin O.G., Romakhin A.S.

(73) Proprietor:
Institut organicheskoy i fizicheskoy khimii
im. A.E.Arbusova Kazanskogo nauchnogo
tsentra RAN

(54) **METHOD OF SYNTHESIS OF PHOSPHORIC ACID ESTERS**

(57) Abstract:

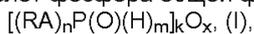
FIELD: chemistry of organophosphorus compounds. SUBSTANCE: invention relates to method of synthesis of phosphoric acid esters and describes method of their synthesis. Solution of proton-donor reagent and white phosphorus or mixture phosphorus-water on the background of halogen-containing electrolyte in inert solvent is subjected for electrolysis using platinum or glass-carbon anode and platinum, steel or glass-carbon cathode at temperature 25-50 C and current density 90-120 mA/cm² by three-fold charge of phosphorus or mixture phosphorus-water to electrolyte being without isolation of product after processing each phosphorus batch and process is carried out up to complete phosphorus depletion followed by isolation of phosphorus acid esters by conventional methods of the latter of general formula: [(RA)_nP(O)(H)_m]_kO_x where if A is O (oxygen): and at n = 3; m = 0; k = 1; x = 0

then trialkyl phosphates where R means CH₃, C₂H₅, C₃H₇, iso-C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁, C₉H₁₉; or triaryl phosphates where R means C₆H₅, ortho-CH₃C₆H₄, para-Cl-C₆H₄, para-CH₃C₆H₄, ortho-Cl-C₆H₄, para-Br-C₆H₄, para-tert.-C₄H₉-C₆H₄; at n = 2; m = 1; k = 1; x = 0 then dialkyl phosphates where R means CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉; at n = 2; m = 0; k = 2; x = 1 then tetraalkyl phosphates where R means C₂H₅, C₃H₇, iso-C₃H₇, C₄H₉, iso-C₄H₉, iso-C₅H₁₁; if A means N (nitrogen): at n = 3; m = 0; k = 1; x = 0 then triamidophosphates where R means CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉. Phosphoric acid esters can be used as plasticizers, addition agent for lubricating oils and liquid fuel, additions for polymers and as extractants and chelating agents, herbicides, insecticides and antitumor agents. EFFECT: enhanced output of process, expanded assortment of phosphoric acid esters. 9 cl, 10 tbl, 5 ex

RU 2 199 545 C1

RU 2 199 545 C1

Изобретение относится к области химии фосфорорганических соединений, конкретно к способу получения эфиров и амидоэфиров кислот фосфора общей формулы



где если A=O (кислород): n=3, m=0, k=1, x=0, а R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, изо-C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁, C₉H₁₉ выделяют триалкилфосфаты;

если R = C₆H₅, орто-CH₃C₆H₄, пара-Cl-C₆H₄, пара-CH₃C₆H₄, орто-Cl-C₆H₄, пара-Br-C₆H₄, пара-трет-C₄H₉-C₆H₄ - выделяют триарилфосфаты;

n=2, m=1, k=1, x=0, а R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉ выделяют диалкилфосфиты;

n= 2, m= 0, k=2, x=1, а R= C₂H₅, C₃H₇, изо-C₃H₇, C₄H₉, изо-C₄H₉, изо-C₅H₁₁- выделяют тетраалкилпирофосфаты;

если A=N (азот):

n=3, m=0, k=1, x=0, а R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉ выделяют триамидофосфаты.

Все эти соединения находят применение в качестве пластификаторов, присадок к смазочным маслам и жидкому топливу, добавок к полимерам для придания им огнестойкости и способности окрашиваться красителями, а также как экстрагенты и комплексообразователи, гербициды, инсектициды, антибластические средства, а также как полупродукты для синтеза других соединений с практически полезными свойствами [Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии. М.: "Мир", 1982, 680 с.; Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. М.: Химия, 1987, 712 с.].

Общего одностадийного способа получения эфиров и амидоэфиров кислот фосфора из доступного исходного сырья типа элементарного фосфора не существует. Известен способ получения триалкилфосфатов прямой этерификацией ортофосфорной кислоты спиртом [Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир, 1982, 680 с.]. Недостатками этого способа являются низкие выходы продуктов и необходимость использования конденсирующих реагентов типа карбодиимидов.

Известен самый старый способ получения триалкилфосфатов взаимодействием пентоксида фосфора со спиртами [Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир, 1982, 680 с.]. Недостатками этого способа являются образование сложной смеси продуктов, трудноразделимых между собой, а также жесткие условия процесса.

Известны способы получения триалкилфосфатов [Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. Пер. с румынского. - М.:Химия. - 1972. -725 с. ; Evans D.Ph., Davies W.C., Jones W.J. The lower trialkil orthophosphates. Part 1. J.Chem.Soc., 1930, P.1310-1313; Vanderbilt B.M., H.B.Gottlieb. Патент США 2008478 (1935); Anschutz L. Uber aromatische Abkommlinge der phophorsaure und der hypothetischen Orthophosphorsaure P(OH)₅, insbesondere, Verbindungen mit phosphorhaltigen Het-erocyklen. J.Liebig's Annalen der Chemie, 1927, 454, p.71-120] и триарилфосфатов [Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора.

Пер. с румынского. -М.:Химия. - 1972. -725 с.] по реакции хлорокиси фосфора с первичными спиртами [Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. Пер. с румынского. -М.: Химия. - 1972. -725 с. ; Evans D.Ph., Davies W.C., Jones W.J. The lower trialkil orthophosphates. Part 1. J.Chem.Soc., 1930, P.1310-1313; Vanderbilt B. M. , H. B. Gottlieb. Патент США 2008478 (1935)] и фенолами [Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. Пер. с румынского. - М.: Химия. - 1972. -725 с.], либо пятихлористого фосфора со спиртами [Anschutz L. Uber aromatische Abkommlinge der phophorsaure und der hypothetischen Orthophosphorsaure P(OH)₅, insbesondere, Verbindungen mit phosphorhaltigen Heterocyklen. J. Liebig's Annalen der Chemie, 1927, 454, p.71-120; Пат. США 2,407,279]. Недостатками этих методов является образование большого количества трудно утилизируемого агрессивного к целевым продуктам и аппаратуре хлористого водорода и других побочных хлорсодержащих продуктов - хлористых алкилов и т.п., длительность процесса и низкая степень чистоты получаемых соединений. Для уменьшения влияния выделяющегося HCl приходится использовать специальные приемы, удорожающие процесс и увеличивающие количества отходов: пониженное давление, добавление треххлористого фосфора, нейтрализация реакционной массы аммиаком, промывка щелочными растворами, продувка инертным газом, применение ионообменных смол [Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. Пер. с румынского. -М.:Химия. - 1972. -725 с.]. Недостатком в синтезе триарилфосфатов также является необходимость повышения температуры до 200°C [Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. Пер. с румынского. -М.: Химия. -1972. -725 с.]. Известны также способы получения триалкилфосфатов путем алкохолиза тетраалкилпирофосфатов [Moffatt J. G. , Khorana H.G., Carbodiimides. VII. Tetra-p-nitrophenyl Pyrophosphate, a New Phosphorylating Agent. J.Amer.Chem. Soc. , 1957, V.79, N 14, P.3741-3744 или изогипофосфатов [Арбузов А.Е., Арбузов Б.А. Об эфирах пирофосфористой, субфосфорной и пирофосфорной кислоты. Этиловые эфиры, получение и свойства. О механизме реакций брома на диэтилфосфористый натрий. О хлорангидриде диэтилфосфористой кислоты и получение из него этилового эфира пирофосфористой кислоты. Ж.Общ.химии, 1932, Т.2, N1, С. 347-375]. К недостаткам этих способов следует отнести труднодоступность исходных фосфорорганических реагентов, недостаточно высокий выход целевых соединений, обусловленный главным образом стехиометрией используемых реакций (из одного моля пиро- или изогипофосфата получается менее 0,5 моля триалкилфосфата).

Известны также способы получения эфиров кислот фосфора (V) путем окисления эфиров кислот фосфора (III) перекисями бензоила [Burn A.J., Cadogan J.I. , Bunyan P.J. The reactivity of Organophosphorus Compounds. Part XV. Reactions of Diaroyl

Peroxides with triethyl Phosphite. J.Chem.Soc., 1963. P. 1527-1529] или ацетила [Пат. Великобритании 999,793- July 28, 1965], окисью этилена [Cerleton B. Scott. Oxidation of Trialkyl phosphites by Epoxides. J. Org. Chem., 1957, V. 22. N 9, P. 1118] или диэтилпероксидом [Denney D.B., Relles H. M. Pentaethoxyphosphorus. J.Amer.Chem.Soc., 1964, V.86, N 18, P. 3897]. Недостатками этих способов являются труднодоступность исходных реагентов и потенциальная взрывоопасность используемых пероксидов.

Известен способ получения триалкилфосфатов путем прямого хлорирования белого фосфора в избытке спирта [Frank A.W., Baranauckas Ch.F. Trialkyl phosphates. I. Halogenation of trialkyl phosphites in the presence of alcohols // J. Org. Chem. -1966.-Vol.31, N 3.-P.872-875]. Недостатками этого способа являются его высокая пожароопасность, а также побочное образование больших количеств хлористого водорода и алкилгалогенида.

Известен способ получения триалкилфосфатов электролизом спиртового раствора хлороводорода в присутствии суспензии красного фосфора [Варшавский С. П., Томилов А. П., Смирнов Ю.Л. Электрохимический способ получения триалкилфосфатов // Журн. Всесоюз.хим.о-ва им. Д.И. Менделеева. - 1962. - Т.7, N 5. -С.598-599]. К недостаткам этого способа можно отнести следующие:

1) необходимость проведения процесса при относительно высоком постоянном содержании хлористого водорода в электролите, что создает определенные сложности при выборе конструкционных материалов для электролизера и технологических линий, а также усложняет процесс выделения целевых продуктов, требуя применения специальных мер для их защиты от кислотного расщепления HCl в вакууме, отмывка водой и пр.

2) низкая степень конверсии фосфора (12-66%) в сочетании с невысоким выходом триалкилфосфатов на прореагировавший фосфор и на загруженный фосфор (14-36%);

3) недостаточно широкий ассортимент получаемых веществ, ограничивающийся триалкилфосфатами с алифатическими радикалами нормального строения.

Известен способ получения диалкилфосфитов реакцией трихлорида фосфора со спиртом [Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. Пер. с румынского. - М.:Химия. - 1972.-725 с.]. Недостатками этого способа являются образование в качестве побочных продуктов трудноутилизируемого коррозионно-опасного хлористого водорода, способного также диалкилировать диалкилфосфит, снижая выходы, необходимость использования пониженных температур.

Известен способ получения тетраалкилпирофосфатов нагреванием пирофосфата серебра с иодистыми алкилами [Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии. М.: "Мир", 1982, 680 с.]. Недостатком его является использование дорогостоящих труднодоступных соединений.

Известен способ получения тетраалкилпирофосфатов нагреванием

триэфира фосфорной кислоты с пентоксидом фосфора или тионилхлоридом [Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир, 1982, 680 с.].

Недостатком его является образование побочных фосфорных продуктов, жесткие условия процесса и использование дорогостоящих исходных веществ.

Известен способ получения триамидофосфатов, в первую очередь N,N,N-гексаметилтриамидофосфата (выход до 90%) по реакции диалкиламина с хлорокисью фосфора [Denney D. B., Relles H.M. Pentaethoxyphosphorus. J.Amer.Chem.Soc., 1964, V.86, N 18, P.3897; Isham R.M., Пат.США 2662095 (1953)]. Недостатками его являются необходимость использования избытка диалкиламина (или аммиака) для связывания хлористого водорода и соответственно образование побочных хлорсодержащих продуктов, использование токсичных растворителей (трихлорэтилена и т.п.).

Все вышеперечисленные способы синтеза являются неуниверсальными, относятся только к отдельным классам фосфорорганических веществ, как правило, многостадийны (учитывая необходимость предварительного синтеза исходных фосфорорганических соединений из тетрафосфора и других исходных веществ).

Известен способ получения триалкил и триарилфосфатов электролизом соединений с органическим гидроксидом в электрохимической ячейке, снабженной анодом, содержащим элементный фосфор [Пат. 4337125 США, МКИ³ С 25 В 3/00, 3/12. Electrochemical synthesis of organophosphorus compounds from the element / Kuck M. F., Montclair U., Miller G.K. (USA); Stauffer Chemical Co (USA); Заявлено 08.12.80; опубл. 29.06.82. - 5 с]. Недостатками его являются необходимость использования в качестве анода

высокотоксичной ртути (ртутное дно, смешанное с белым фосфором), что значительно удорожает процесс и делает его экологически неприемлемым; либо специально изготовленного пористого углеродного анода, пропитанного белым фосфором, что также значительно усложняет процесс и повышает его себестоимость. Кроме того, существенными недостатками являются образование значительного количества побочных фосфорорганических продуктов, частично неидентифицированных, а также низкая производительность - токи от 60 до 120 мА, время синтеза 53-163 ч.

Известен способ получения триалкил и триарилфосфатов электролизом соединений с органическим гидроксидом в электрохимической ячейке, снабженной анодом, состоящим из феррофосфора - смеси FeP₂, FeP, Fe₂P, Fe₃P [Пат. 4338166 США, МКИ³ С 01 В 25/00, 3/00. Electrochemical synthesis of organophosphorus compounds / Kuck M.F., Montclair U., Miller G.K. (USA); Stauffer Chemical Co (USA). Заявлено 08.12.80; опубл. 06.07.82. - 6 с.]. Недостатками его являются низкие выходы продуктов (до 18% по току, 16-29% по убыли веса анода), неселективность - образование гаммы фосфорных продуктов, длительность процесса и необходимость использования дорогостоящих растворимых анодов,

необходимость утилизации значительного количества железных шлаков.

Известен способ получения триэтилфосфата электролизом спиртового раствора белого фосфора с использованием в качестве электролита NaBr или HCl [Турыгин В. В., Электрохимический синтез триэтилфосфата из белого фосфора. Автореферат на соискание уч.степени канд.хим.наук по специальности 05.17.03 - Технология электрохимических процессов. М.:1999, 21с.].

Недостатками его являются:

1) использование легколетучей соляной кислоты, вызывающей коррозию аппаратуры и деалкилирующей целевые соединения;

2) низкая производительность процесса вследствие использования очень разбавленных растворов белого фосфора в спирте (максимальная растворимость всего 0.05 г в 100 г спирта, что приводит к низкому съему продукции с единицы объема раствора и удорожанию процесса;

3) использование низких температур для уменьшения побочных реакций;

4) существенным недостатком этого способа синтеза с электролитом NaBr являются очень большие затраты электроэнергии на превращение фосфора в целевой продукт (выход по фосфору 30%) при относительно высоком напряжении на ячейке ($U = 8\text{В}$ при межэлектродном пространстве 1 мм);

5) неуниверсальность метода - низкий ассортимент получаемых веществ, ограничивающийся триалкилфосфатами с алифатическими радикалами нормального строения.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к части патентуемого способа, относящейся к синтезу триалкилфосфатов [Электрохимически индуцированные процессы образования производных кислот фосфора. 1. Синтез триалкилфосфатов из белого фосфора. А.С. Ромахин, Ю.Г. Будникова, И.М. Зарипов, Ю.М. Каргин, Е.В. Никитин, А.П. Томилов, Ю.А. Игнатьев, В.В. Смирнов, Известия АН СССР, Сер.хим., 1992, 6, с.1322-1328.; Электрохимически индуцированные процессы образования производных кислот фосфора. 3. Электросинтез из белого фосфора в спиртово-водных растворах. Ю.Г. Будникова, Ю. М. Каргин, И.М. Зарипов, А.С. Ромахин, Ю.А. Игнатьев, Е.В. Никитин, А. П. Томилов, В.В. Смирнов, Известия АН СССР, Сер.хим., 1992, 9, С.2033-2038] и триарилфосфатов [Электрохимически индуцированные процессы образования производных кислот фосфора. 4. Синтез триарилфосфатов из белого фосфора. Ю.Г. Будникова, Ю.М. Каргин, И.М. Зарипов, А.С. Ромахин, Ю.А. Игнатьев, Е.В. Никитин, А.П. Томилов, Известия АН СССР, Сер.хим., 1992, 9, с.2039-2043] является способ, заключающийся в электролизе спиртовых или фенольных растворов тетраалкиламмония иодида в присутствии белого фосфора. Недостатками его можно назвать следующие:

1) низкая производительность процесса, связанная с использованием небольших загрузок фосфора в электролизер (1 г на 150 мл раствора) и, следовательно, невысокий съем продукции с единицы объема электролита (5-8%);

2) неселективность процесса и, следовательно, образование побочных фосфорорганических продуктов;

3) большая длительность процесса за счет низких плотностей тока (максимум 10-20 мкА/см^2).

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к части патентуемого способа, относящейся к синтезу тетраалкилпирофосфатов, является способ, заключающийся в электролизе водно-спиртовых растворов тетраалкиламмония иодида в присутствии белого фосфора [Электрохимически индуцированные процессы образования производных кислот фосфора. 3. Электросинтез из белого фосфора в спиртово-водных растворах. Ю.Г. Будникова, Ю.М. Каргин, И. М. Зарипов, А. С. Ромахин, Ю.А. Игнатьев, Е.В. Никитин, А.П. Томилов, В.В. Смирнов, Известия АН СССР, Сер.хим., 1992, 9, с.2033-2038]. Недостатками его можно назвать следующие:

1) низкая производительность процесса, связанная с использованием небольших загрузок фосфора в электролизер (1 г на 150 мл раствора) и, следовательно, невысокий съем продукции с единицы объема электролита (6-8%);

2) невысокий ассортимент получаемых веществ, ограничивающийся тетраизоалкилпирофосфатами;

3) низкие выходы тетраалкилпирофосфатов с алкильными радикалами нормального строения;

4) большая длительность процесса за счет низких плотностей тока (максимум 5-7 мкА/см^2).

Целью изобретения является новый способ получения эфиров кислот фосфора, позволяющий расширить класс синтезируемых из тетрафосфора соединений, достичь увеличения производительности процесса, съема продукции с единицы объема раствора.

Поставленная цель достигается описываемым способом получения эфиров и амидоэфиров кислот фосфора общей формулы (I), заключающимся в том, что раствор в инертном растворителе протонодонорного реагента, белого фосфора, либо воды и белого фосфора, взятых в мольном соотношении для первоначальной загрузки, соответственно:

(15-20):(1-1,1):1 (ROH:H₂O:P) - для синтеза (RO)₃PO;

(10-15):1(ROH:P) - для синтеза (RO)₂PHO;

(5-6):1:1(ROH:H₂O:P) - для синтеза [(RO)₂P(O)]₂O;

(17-20):1(ArOH:P) - для синтеза (ArO)₃PO;

(15-20):(0,5-1,0):1(R₂NH:H₂O:P) - для синтеза (R₂N)₃PO

на фоне галогенсодержащего электролита подвергают электролизу с использованием платинового или стеклоуглеродного анода и платинового, стального или стеклоуглеродного анода при температуре 25-50°C и плотности тока 90-120 мА/см^2 путем трехкратной загрузки фосфора или смеси фосфор - вода в электролит без выделения продукта после переработки каждой порции фосфора и процесс ведут до полного исчерпания фосфора, а затем выделяют традиционными методами.

Существенными признаками способа являются осуществление процесса путем электролиза в ацетонитриле или диметилформамиде диспергированного белого фосфора и протонодонорного компонента (спирта, воды, фенола или его производных, амина), взятых в вышеуказанном соотношении на фоне иодида или бромиды тетраэтиламмония, либо бромисто-водородной или иодистоводородной кислоты с использованием платинового или стеклогуглеродного анода и платинового, стального или стеклогуглеродного анода при температуре 25-50°C и плотности тока 90-120 мА/см² путем трехкратной загрузки фосфора.

Предложенная совокупность признаков позволяет расширить класс синтезируемых соединений из белого фосфора, увеличить выходы и производительность процесса, увеличить съём продукции с единицы объема.

Расширение классов синтезируемых соединений заключается в том, что предложенный способ позволяет синтезировать целую гамму фосфорорганических продуктов - триалкилфосфаты, диалкилфосфиты, тетраалкилпирофосфаты, триарилфосфаты, триамидофосфаты. Увеличение выходов продуктов достигается за счет полной конверсии фосфора в целевые соединения и высокой селективности протекающих в ходе электролиза химических и электрохимических реакций. Это позволяет достичь выходов до 98% по загружаемому фосфору.

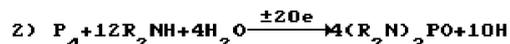
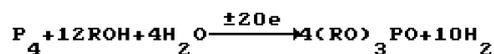
Увеличение производительности процесса достигается за счет использования больших плотностей тока до 120 мкА/см² (больше ранее использованных в 3-10 раз) благодаря высокой электропроводности растворов и высокой скорости объемных реакций, а также за счет предлагаемого постадийного способа загрузки электролизера, минуя несколько стадий выделения.

Увеличение съема продукции с единицы объема достигается за счет постадийной загрузки фосфора (или фосфора и воды) в реактор после его переработки, что позволяет получать в пределе 1М раствор процесса. Предложенная совокупность признаков является новой и для получения спектра вышеприведенных производных кислот фосфора не применялась. В описанных выше способах [Пат. 4337125 США, МКИ³ С 25 В 3/00, 3/12. Electrochemical synthesis of organophosphorus compounds from the element / Kuck M.F., Montclair U., Miller G. K. (USA); Stauffer Chemical Co (USA). - Заявлено 08.12.80; опубл. 29.06.82. - 5с.; Пат. 4338166 США, МКИ³ С 01 В 25/00, 3/00. Electrochemical synthesis of organophosphorus compounds / Kuck M.F., Montclair U., Miller G. K. (USA); Stauffer Chemical Co (USA). - Заявлено 08.12.80; опубл. 06.07.82. - 6 с. ; Турыгин В.В., Электрохимический синтез триэтилфосфата из белого фосфора. Автореферат на соискание уч.степени канд.хим.наук по специальности 05.17.03 - Технология электрохимических процессов. М.:1999, 21с.; А.С. Ромахин, Ю.Г. Будникова, И.М.Зарипов, Ю.М. Каргин, Е.В. Никитин, А.П. Томилов, Ю. А. Игнатъев, В.В. Смирнов, Известия АН СССР, Сер.хим., 1992, 6, с. 1322-1328. ; Ю. Т. Будникова, Ю.М. Каргин, И.М. Зарипов,

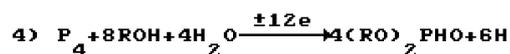
А.С. Ромахин, Ю.А. Игнатъев, Е.В. Никитин, А.П. Томилов, В.В. Смирнов, Известия АН СССР, Сер.хим. , 1992, 9, с.2033-2038; Ю.Г. Будникова, Ю.М. Каргин, И.М. Зарипов, А.С. Ромахин, Ю.А. Игнатъев, Е.В. Никитин, А.П. Томилов, Известия АН СССР, Сер.хим. , 1992, 9, с.2039-2043], основанных на превращениях белого фосфора, получают только отдельные классы фосфорорганических продуктов (диалкилфосфиты в заметных количествах и триамидофосфаты не получают вообще) с невысокой производительностью и низким съемом продукции с единицы объема и в очень узких условиях электролиза, нередко с образованием значительного количества отходов-шлаков [Пат. 4337125 США, МКИ³ С 25 В 3/00, 3/12.; Пат. 4338166 США, МКИ³ С 01 В 25/00, 3/00].

Преимущества предлагаемого способа обеспечиваются проведением процесса электролиза в электролите вышеприведенного состава. В целом процесс можно представить следующей брутто-схемой:

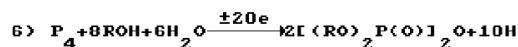
1) электросинтез фосфатов:



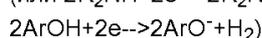
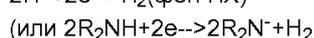
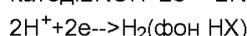
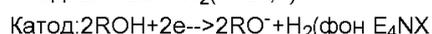
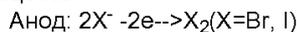
3) электросинтез диалкилфосфитов:



5) электросинтез тетраалкилпирофосфатов:



На аноде и катоде протекают следующие процессы:



Образующиеся при этом галоген- и алкоголят, фенолят, амид-ионы реагируют с фосфором в присутствии спирта, замещенного фенола, амина и воды, давая в зависимости от условий конечные продукты. Поскольку все эти реакции протекают весьма селективно и с высокими выходами, то выход конечных продуктов достигает 90 и более процентов.

Указанный интервал изменения соотношения реагентов является оптимальным. Интервал значений фосфор:спирт, либо фосфор:фенол (замещенный фенол), фосфор:амин определяется, во-первых, требованиями стехиометрии процесса, во-вторых, необходимостью иметь рабочий электролит достаточной электропроводности, что достигается, особенно в случае высших спиртов (C₄-C₉) и фенолов, увеличением относительного содержания в электролите растворителя, в-третьих, необходимостью подавления побочных реакций трансформации интермедиатов, для чего необходим значительный избыток спирта

(амин) по отношению к воде.

Указанный интервал изменения соотношения фосфор:вода является оптимальным, поскольку уменьшение этого соотношения приводит к потере фонового электролита вследствие протекания побочной реакции образования алкилиодида, а увеличение этого соотношения сверхуказанного снижает выход целевых соединений за счет образования целого ряда побочных веществ.

Интервал температур, при которых проводится электролиз (25-55 °), также оптимален, поскольку при более низких температурах затрудняется диспергирование фосфора в электролите, а использование более высоких температур никак не сказывается на технико-экономических характеристиках процесса, но осложняет реализацию способа, требуя принятия специальных мер, предотвращающих испарение из электролита спиртов и ацетонитрила. Интервал изменения рабочих плотностей тока определяется сложным химизмом протекающих при электролизе химических и электрохимических реакций, достижения максимальной производительности процесса без разрушения электродов.

Максимальная концентрация фосфорных продуктов при постадийной загрузке определяется пределом, при котором начинают протекать побочные процессы слипания фосфорных олигомеров, препятствующие проведению процесса, и разрушения конечных продуктов под действием катодно-генерируемых реагентов.

Во всех нижеприведенных примерах электролиз проводят в электролизере без разделения катодного и анодного пространств с использованием платинового или стеклоглеродного анода с рабочей площадью поверхности 100 см² и расположенного коаксиально внутри него стального либо платинового, либо стеклоглеродного катода с площадью 80 см². Приготовление рабочих растворов проводят в атмосфере инертного газа. В ходе электролиза инертную атмосферу создает водород, выделяющийся на катоде. Во время электролиза раствор перемешивают с помощью магнитной мешалки. Строение полученных соединений доказано методами ЯМР³¹ Р-спектроскопии (спектры записаны относительно 85% Н₃Р_О₄, положительные значения химических сдвигов даны в сторону слабых полей), а также сопоставлением их физических характеристик с литературными данными (см. табл.1 - 10).

Пример 1. Электросинтез триалкилфосфатов из белого фосфора

Рабочий раствор общим объемом 100 мл готовят растворением в ацетонитриле (либо диметилформамиде) 1 моля алифатического спирта и 0,58 г (0,032 моль) воды и 1,29 г (5·10⁻³ моль) Et₄Ni. В полученном растворе при нагревании до 50°C под аргоном диспергируют 1 г (0,032 моль Р) белого фосфора. Электролиз проводят в термостатических условиях при анодной плотности тока 100-120 мА/см². Через электролит пропускают 4,5 А·ч (5,1 Ф/моль Р) электричества. По окончании электролиза повторно загружают в электролит такие же

количества фосфора и воды и повторяют стадию электролиза до полной конверсии фосфора. Таким образом перерабатывают три загрузочных порции фосфора. По окончании электролиза из электролита отгоняют избыток спирта и ацетонитрила, остаток обрабатывают смесью гексана с хлороформом, отфильтровывают 1,2 г Et₄Ni, экстракт упаривают и разгоняют в вакууме. Аналогичные результаты дает использование других фоновых электролитов Et₄NBr, HBr или HI.

Пример 2. Электросинтез тетраалкилпирофосфатов из белого фосфора

Рабочий раствор объемом 100 мл готовят растворением в ацетонитриле 0,160-0,192 моль алифатического спирта, 0,608 г воды (0,032 моль) и 1,29 г (5·10⁻³ моль) Et₄Ni. В полученном растворе при нагревании до 50 °С диспергируют 1 г (0,032 моль) белого фосфора. Электролиз проводят в гальваностатическом режиме при анодной плотности тока 90-100 мА/см². Через электролит пропускают всего 5,0 А·ч электричества. Используют трехкратную загрузку фосфора после полной конверсии каждой порции фосфора. Процедура выделения аналогична 1.

Пример 3. Электросинтез диалкилфосфитов из белого фосфора

Рабочий раствор общим объемом 100 мл готовят растворением в ацетонитриле 1 моля спирта и HBr (~ до 2M). В полученном растворе при нагревании до 50°C под аргоном диспергируют 1 г (0,032 моль Р) белого фосфора. Электролиз проводят в термостатических условиях при анодной плотности тока 100-120 мА/см². Через электролит пропускают 2,8 А·ч (3,1 Ф/моль Р) электричества. Используют трехкратную загрузку фосфора после полной конверсии каждой порции фосфора. По окончании электролиза из электролита отгоняют избыток спирта и кислоты, остаток разгоняют в вакууме. Аналогичные результаты дает использование фонового электролита HI.

Пример 4. Электросинтез триарилфосфатов из белого фосфора в ДМФА

Рабочий раствор общим объемом 100 мл готовят растворением в диметилформамиде 1 моля ароматического спирта и 1,29 г (5·10⁻³ моль) Et₄Ni. В полученном растворе при нагревании до 50°C под аргоном диспергируют 1 г (0,032 моль Р) белого фосфора. Электролиз проводят в термостатических условиях при анодной плотности тока 100-120 мА/см². Через электролит пропускают 4,4 А·ч (5,0 Ф/моль Р) электричества. По окончании электролиза повторно загружают в электролит такие же количества фосфора и повторяют стадию электролиза до полной конверсии фосфора. Таким образом перерабатывают три загрузочных порции фосфора. По окончании электролиза из электролита отгоняют избыток ароматического спирта и ДМФА, остаток обрабатывают смесью гексана с хлороформом, отфильтровывают 1,2 г Et₄Ni, экстракт упаривают и разгоняют в вакууме.

Пример 5. Электрохимический синтез триамидофосфатов из белого фосфора

Электролиз проводят при постоянной

плотности тока 80-100 мА/см² при 50°С. По окончании электролиза (Q 5 Ф/моль) из электролита отгоняют избыток амина и растворитель - диметилформамид, фоновую соль отфильтровывают и остаток разгоняют в вакууме. Используют мольное соотношение реагентов R:R₂NH, равное 1: (15-20). Используют трехкратную загрузку фосфора после полной конверсии каждой порции фосфора. Аналогичные результаты получены с HI в качестве фонового электролита.

Таким образом, предлагаемый способ получения эфиров и амидоэфиров кислот фосфора обладает следующей технико-экономической эффективностью:

1) расширяет классы синтезируемых соединений, позволяет получать целую гамму фосфорорганических продуктов - триалкилфосфаты, диалкилфосфиты, тетраалкилпирофосфаты, триарилфосфаты, триамидофосфаты - P(III) и P(V), то есть достаточно универсальный метод;

2) целевые соединения получают с высоким выходом по току и исходному фосфору;

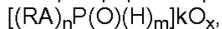
3) способ обладает высокой производительностью;

4) способ позволяет достигать высоких значений съема продукции с единицы объема (до 1 моль/л);

5) способ практически безотходен, поскольку растворитель, фоновая соль и избыток спирта (фенола, амина), легко регенерируется и может быть использован в новом цикле синтеза целевых соединений.

Формула изобретения:

1. Способ получения эфиров кислот фосфора, характеризующийся тем, что раствор протондонорного реагента и белого фосфора или смеси фосфор-вода на фоне галогенсодержащего электролита в инертном растворителе подвергают электролизу с использованием платинового или стеклоуглеродного анода и платинового, стального или стеклоуглеродного катода при температуре 25-50°С и плотности тока 90-120 мА/см² путем трехкратной загрузки фосфора или смеси фосфор-вода в электролит без выделения продукта после переработки каждой порции фосфора и процесс ведут до полного исчерпания фосфора, а затем выделяют традиционными методами эфиры кислот фосфора общей формулы



где если A=O(кислород): а при n=3, m=0, k=1, x=0 - триалкилфосфаты с R= CH₃, C₂H₅, C₃H₇, изо-C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁, C₉H₁₉; или триарилфосфаты с R=C₆H₅, орто-CH₃C₆H₄, пара-Cl-C₆H₄, пара-CH₃C₆H₄, орто-Cl-C₆H₄, пара-Br-C₆H₄,

пара-трет-C₄H₉-C₆H₄; при n=2, m=1, k=1, x=0 - диалкилфосфиты с R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉; при n=2, m=0, k=2, x=1 - тетраалкилфосфаты с R=C₂H₅, C₃H₇, изо-C₃H₇, C₄H₉, изо-C₄H₉, изо-C₅H₁₁; если A=N (азот): при n=3, m=0, k=1, x=0 - триамидофосфаты с R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве протондонорного реагента используют алифатический спирт, выбранный из ряда C₁-C₉.

3. Способ по пп.1 и 2, отличающийся тем, что для первоначальной загрузки используют смесь алифатический спирт-вода-фосфор в ацетонитриле или диметилформамиде на любом фоне: иодистоводородной или бромистоводородной кислоты, иодида или бромида тетраэтиламмония при следующем соотношении реагентов (15-20): (1-1,1):1 соответственно с последующим выделением триалкилфосфатов.

4. Способ по пп.1 и 2, отличающийся тем, что для первоначальной загрузки используют смесь алифатический спирт-вода-фосфор в ацетонитриле на фоне иодида тетраэтиламмония при следующем соотношении реагентов (5-6):1:1 соответственно с последующим выделением тетраалкилпирофосфатов.

5. Способ по пп.1 и 2, отличающийся тем, что для первоначальной загрузки используют смесь алифатический спирт-вода-фосфор на фоне иодистоводородной или бромистоводородной кислоты при следующем соотношении реагентов (10-15): (1-1,1):1 соответственно с последующим выделением диалкилпирофосфитов.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве протондонорного реагента используют ароматический спирт (замещенный фенол).

7. Способ по пп.1 и 6, отличающийся тем, что для первоначальной загрузки используют замещенный фенол-фосфор в диметилформамиде при следующем соотношении реагентов (17-20):1 соответственно на фоне иодида тетраэтиламмония с последующим выделением триарилфосфатов.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве протондонорного реагента используют вторичный амин, выбранный из ряда R₂NH (R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉).

9. Способ по пп.1 и 8, отличающийся тем, что для первоначальной загрузки используют амин-вода-фосфор в диметилформамиде на фоне иодида тетраэтиламмония или иодистоводородной кислоты при следующем соотношении реагентов (17-20): (0,5-1,0): 1 соответственно с последующим выделением триамидофосфатов.

Таблица 1

Продукты электролиза эмульсии белого фосфора в растворе спирта и воды при $M(P):M(H_2O):M(ROH) = 1:(1 \div 1.1):(20 \div 50)$.

$CH_3CN, 25-50^\circ C, Et_4NI, i_a = 100-120 \text{ mA/cm}^2$.

(RO) ₃ PO	Выход, %	
	по P ₄	по току
(MeO) ₃ PO	93	89
(EtO) ₃ PO	92	88
(PrO) ₃ PO	89	86
(изо-PrO) ₃ PO	80	77
(BuO) ₃ PO	95	91
(AmO) ₃ PO	89	86
(C ₉ H ₁₉) ₃ PO	88	85

Таблица 2

Характеристики синтезированных соединений.

Соединение	Т.кип./ мм рт. ст.	n_D^{20}	$\delta^{31}P$, м.д.
(MeO) ₃ PO	56-57/2	1.3968	-3
(EtO) ₃ PO	69-70/2	1.4060	0
(PrO) ₃ PO	97-99/3	1.4165	0
(изо-PrO) ₃ PO	95-96/9	1.4056	-3
(BuO) ₃ PO	117-118/2	1.4320	-3
(AmO) ₃ PO	138-140/1	1.4319	-1
(C ₉ H ₁₉) ₃ PO	145-148/0.5	1.4398	-2

RU 2199545 C1

RU 2199545 C1

Таблица 3

Продукты электролиза эмульсии белого фосфора в растворе спирта и воды, взятых в мольном соотношении при первой загрузке (1:1:(5-6)) на фоне 0.01M Et₄NI, 50°С.

ROH	I, mA/cm ²	T, °C	Продукты	Вых., % по P
EtOH	95	50	[(EtO) ₂ P(O)] ₂ O	50
PrOH	90	25	[(PrO) ₂ P(O)] ₂ O	52
i-PrOH	92	45	[(i-PrO) ₂ P(O)] ₂ O	80
BuOH	100	35	[(BuO) ₂ P(O)] ₂ O	51
i-BuOH	90	50	[(i-BuO) ₂ P(O)] ₂ O	81
i-AmOH	90	50	[(i-AmO) ₂ P(O)] ₂ O	79

Таблица 4

Характеристики полученных соединений:

Соединение	T. кип./ мм рт. ст.	n ²⁰ _D	δ ³¹ P, м.д.
[(EtO) ₂ P(O)] ₂ O	148-149/1	1.4175	-14
[(PrO) ₂ P(O)] ₂ O	150-152/1	1.4180	-14
[(i-PrO) ₂ P(O)] ₂ O	127-127.5/1	1.4160	-14
[(BuO) ₂ P(O)] ₂ O	166-167/1	1.4305	-14
[(i-BuO) ₂ P(O)] ₂ O	157-158/0.1	1.4312	-14
[(i-AmO) ₂ P(O)] ₂ O	171-172/0.1	1.4274	-14

RU 2199545 C1

RU 2199545 C1

Таблица 5

Продукты электролиза эмульсии белого фосфора в растворе спирта и НХ (X=Br, I), взятых в мольном соотношении при первой загрузке (1:(10-15)), 25°С.

ROH	I, mA/cm ²	T, °C	Продукты	Вых., % по P
CH ₃ OH	100	25	(CH ₃ O) ₂ P(O)H	85
C ₂ H ₅ OH	120	30	(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)H	65
C ₃ H ₇ OH	110	25	(C ₃ H ₇ O) ₂ P(O)H	77
C ₄ H ₉ OH	100	50	(C ₄ H ₉ O) ₂ P(O)H	70

Таблица 6

Характеристики полученных соединений:

Соединение	T. кип./ мм рт. ст.	n ²⁰ _D	δ ³¹ P, м.д.
(CH ₃ O) ₂ P(O)H	49-50/5	1.3990	8
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)H	45-46/3	1.4078	8
(C ₃ H ₇ O) ₂ P(O)H	71-72/3	1.4175	8
(C ₄ H ₉ O) ₂ P(O)H	82-83/2	1.4338	8

RU 2199545 C1

RU 2199545 C1

Таблица 7

Продукты электролиза растворов ароматических спиртов в ДМФА в присутствии P_4 ($50^\circ C$, Et_4NI , $i_a=100-120 \text{ mA/cm}^2$, $Q=5.1 \text{ Ф/моль P}$) при мольном соотношении $P:AgOH$ равном 1: (17-20)

ArOH	Продукты	Выход по P_4 , %
C_6H_5OH	$(C_6H_5O)_3PO$	82
<i>o</i> - $CH_3C_6H_4OH$	$(o-CH_3C_6H_4O)_3PO$	78
<i>п</i> - $CH_3C_6H_4OH$	$(п-CH_3C_6H_4O)_3PO$	77
<i>o</i> - ClC_6H_4OH	$(o-ClC_6H_4O)_3PO$	75
<i>п</i> - ClC_6H_4OH	$(п-ClC_6H_4O)_3PO$	79
<i>п</i> - BrC_6H_4OH	$(п-BrC_6H_4O)_3PO$	94
<i>п</i> -трет- $C_4H_9C_6H_4OH$	$(п-трет-C_4H_9C_6H_4O)_3PO$	84

Таблица 8

Характеристики синтезированных соединений:

Соединение	Т.кип./мм. рт. ст.	$\delta^{31}P$, м.д.
$(PhO)_3PO$	178-180/1	-18
$(o-CH_3O)_3PO$	210-215/1	-17
$(п-CH_3-C_6H_4O)_3PO$	181-184/1	-18
$(o-Cl-C_6H_4O)_3PO$	187-189/1	-18
$(п-Cl-C_6H_4O)_3PO$	190-191/1	-18
$(п-Br-C_6H_4O)_3PO$	235-238/0.2	-18
$(п-трет-C_4H_9-C_6H_4O)_3PO$	224-226/0.1	-17

RU 2199545 C1

RU 2199545 C1

Таблица 9

Выходы $(R_2N)_3PO$ при электролизе растворов аминов на фоне Et_4NI в присутствии белого фосфора при мольном соотношении (15-20) : (0.5-1.0) : 1.

R_nNH_{3-n}	Мольн.соотношение	
	$P:H_2O$	Выход $(R_2N)_3PO$, % по фосфору
Me_2NH	1:0.5	62
Et_2NH	1:1.0	60
Pr_3NH	1:0.5	63
Bu_2NH	1:0.6	44

Таблица 10

Характеристики синтезированных соединений:

Соединение	Т.кип./мм. рт. ст.	$\delta^{31}P$, м.д.
$(Me_2N)_3PO$	76-77/5	23
$(Et_2N)_3PO$	105-110/0.3	23
$(Pr_2N)_3PO$	131-135/0.05	23
$(Bu_2N)_3PO$	153-157/0.06	23

RU 2 1 9 9 5 4 5 С 1

RU 2 1 9 9 5 4 5 С 1