

УДК 541.138.2

Механизмы реакций интермедиатов анодного окисления фосфорорганических соединений

В. А. Загуменнов, Е. В. Никитин

ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ ЗАГУМЕННОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета. Область научных интересов: электрохимические реакции фосфорорганических соединений.

ЕВГЕНИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ НИКИТИН — доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета. Область научных интересов: электрохимические реакции фосфорорганических соединений.

420008 Казань, ул. Кремлевская, 18, Казанский государственный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, тел. (8432)31-54-28, E-mail evgeni.nikitin@ksu.ru

Введение

Исследования процессов анодного окисления фосфорорганических соединений (ФОС) проводятся в течение нескольких десятков лет. Нам представлялось интересным обобщить имеющиеся результаты по изучению электрохимических свойств ФОС с точки зрения систематизации механизмов реакций и понимания реакционной способности интермедиатов электрохимического окисления ФОС. Этой проблеме и посвящен данный обзор.

Можно считать практически установленным, что при анодном окислении ФОС на первой (электродной стадии) образуются катион-радикалы фосфорорганических соединений (КР ФОС), имеющие достаточно высокую реакционную способность. Косвенным доказательством общности электродного процесса и образования на первой стадии однотипных частиц могут служить достаточно хорошие корреляции между потенциалами полуволн изученных ФОС и константами заместителей при атоме фосфора [1], а также линейная зависимость между потенциалами окисления ФОС и их потенциалами ионизации [2]. Пока известно только три примера синтеза электрохимическим методом относительно стабильных фосфорсодержащих катион-радикалов (в той мере, что их существование удалось обнаружить, помимо метода ЭПР, также электрохимическими методами (ЦВА и ВДЭК)) — это катион-радикалы тримезитилфосфина [3, 4], производного диазидифосфациклобутана *транс*-формы [5] и дифосфаалленов [6].

Из этих стабильных частиц достаточно подробно изучены химические свойства лишь катион-радикала тримезитилфосфина (КР ТМФ). Получены экспериментальные данные о реакционной способности КР ТМФ по отношению к различным реагентам: нейтральным молекулам (вода и метанол [7], хлороформ, ацетонитрил и тетрагидрофуран [8], тиолы и диалкилтиофосфиты [9]) и различным анионам (хлорид-, гидроксид- и фторид-ионы) [7]. Экспериментальные факты, полученные методом циклической вольтамперометрии и путем изучения продуктов электрохимического

участием тримезитилфосфина, показывают, что по скорости реагирования с катион-радикалом тримезитилфосфина все изученные реагенты можно разделить на три группы.

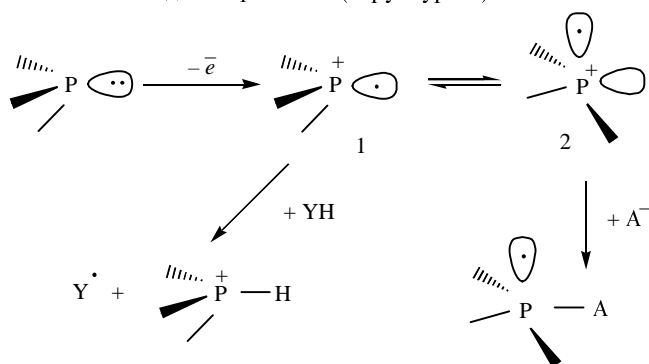
1. Анионы A^- — скорости реакции сравнимы со скоростью развертки потенциала, что проявляется в полном исчезновении волны восстановления КР ТМФ на вольтамперограмме при добавлении избытка реагента. Следует отметить, что действие реагентов первой группы на раствор, содержащий тримезитилфосфин, также вызывает увеличение волны окисления ТМФ до двухэлектронного уровня.

2. Нейтральные молекулы, обладающие слабой связью элемент—водород и имеющие склонность к гомолитическим реакциям УН (тиолы, диалкилтиофосфиты и хлороформ). Даже при добавлении избытка этих реагентов обратная волна (восстановление КР ТМФ) на вольтамперограмме не исчезает, хотя и становится меньше по высоте волны окисления ТМФ. При добавлении УН высота волны ТМФ остается прежней. Продуктом взаимодействия ТМФ с УН, по данным препаративных электролизов [8, 9], всегда была тримезитилфосфониевая соль $[(CH_3)_3C_6H_2]_3P^+H(ClO_4^-)$.

3. Более стабильные нейтральные вещества (вода, ацетонитрил, тетрагидрофуран и метанол) — скорости реакции намного меньше, чем скорости развертки потенциала, поэтому эти соединения не оказывают никакого влияния на характер вольтамперной кривой окисления ТМФ. Было установлено, что при комнатной температуре продолжительность реагирования КР ТМФ с тетрагидрофураном или ацетонитрилом составляет несколько часов [8].

Такие закономерности в реагировании катион-радикалов ФОС можно объяснить следующим образом: исходные фосфорные соединения находятся в sp^3 -гибридном состоянии, а участвующие в электродной реакции неподеленные электронные пары расположены на одной из таких орбиталей. Образующиеся в результате одноэлектронного переноса катион-радикалы ФОС, кроме сохранения первоначальной конфигурации (структура 1), могут переходить также в sp^3d -гибридное состояние атома фосфора, при кото-

ром доступной для реагирования становится дополнительная свободная орбиталь (структура 2):



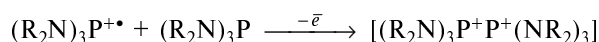
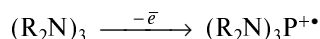
При реагировании катион-радикала с молекулами, имеющими слабую связь Y—H, взаимодействие проходит по радикальному механизму (без изменения первоначальной структуры фосфорного соединения) путем гомолитического отрыва атома водорода. По этому же механизму происходит взаимодействие фосфорсодержащих катион-радикалов и с некоторыми нейтральными молекулами (ацетонитрил и тетрагидрофуран) [8]. Взаимодействие катион-радикалов ФОС с нуклеофильными реагентами (анионы, вода, спирты) проходит по электрофильному пути (с участием свободной орбитали, структура 2).

Было высказано предположение [7], что существенное различие в скоростях реакции анионов и нейтральных молекул по электрофильному пути связано с дополнительным выделением энергии при кулоновском взаимодействии анионов с катион-радикалами, что существенно понижает энергию переходного состояния системы $[X_3P^{+\bullet} \cdots A^-]$ по сравнению с переходным состоянием реакции $X_3P^{+\bullet} + H_2O (ROH)$. Квантово-химические расчеты строения и энергетических параметров КР ТМФ, а также катион-радикалов триметилфосфина и промежуточных продуктов их реагирования с водой и гидроксид-анионом подтвердили это предположение [10]. Расчеты показали, что взаимодействие катион-радикалов тримезигилфосфина с водой термодинамически не выгодно, тогда как для систем КР ФОС—ОН⁻ образование гидроксифосфониевого радикала предпочтительно.

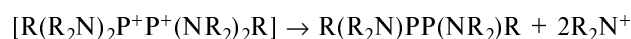
Взаимодействие КР ФОС с молекулами исходных фосфорорганических соединений

К настоящему времени изучены процессы анодного окисления фосфорорганических соединений (третичные и вторичные фосфины, триалкилфосфиты и др.) в присутствии различных субстратов. Проведенные эксперименты показали важную роль реакций образующихся на аноде КР ФОС с молекулами исходного фосфорного соединения. Первичным продуктом при анодном окислении фосфорорганических соединений в инертной среде (отсутствие в растворе нуклеофильных молекул, анионов или соединений со слабой связью элемент—водород) являются дифосфониевые соли — димерные соединения с ковалентной связью фосфор—фосфор. Структура соединений этого класса установлена для продуктов электрохимического окисления триаминофосфинов, которые оказались достаточно устойчивыми [11, 12].

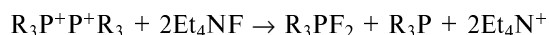
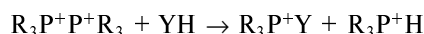
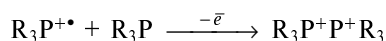
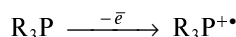
По данным рентгеноструктурного анализа, в гексаэтиламинодифосфониевых солях оба атома фосфора находятся в sp^3 -гибридном состоянии, поэтому можно предположить, что образование происходило по гомолитическому пути, без участия в переходном состоянии d -орбиталей атома фосфора. Большая устойчивость гексааминодифосфониевых солей объясняется, по-видимому, частичной делокализацией положительных зарядов на атомах фосфора за счет свободных p -орбиталей с неподеленными электронными парами всех атомов азота, которые, по данным рентгеноструктурного анализа, находятся в sp^2 -гибридном состоянии:



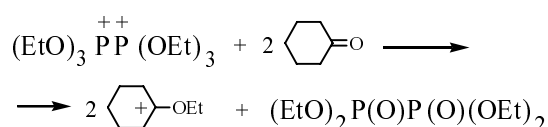
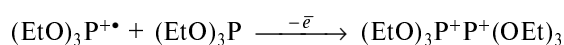
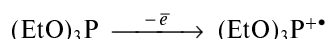
Замена одной аминогруппы на алкильную группу в исходном диаминоалкилфосфине $R(R_2N)_2P$ приводит к существенному уменьшению стабильности синтезируемой на первой стадии дифосфониевой соли. Так, обнаружено, что конечным продуктом анодного окисления этого класса соединений являются диаминодифосфины [13]. Диаминодифосфины образуются в результате элиминирования диамонокатионов из неустойчивой дифосфониевой соли:

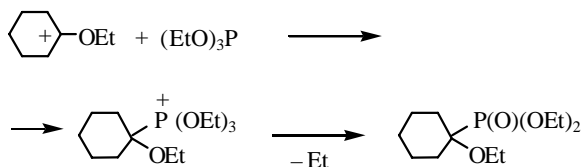


Относительно устойчивые дифосфониевые соли, по крайней мере в той степени, что их удается зафиксировать методом ЯМР на ядрах ^{31}P , образуются только при анодном окислении триалкилфосфинов. Строение этих соединений доказано путем анализа продуктов взаимодействия с различными веществами [14]. Так, действие на гексаалкилдифосфониевые соли веществ с лабильным атомом водорода (вода, спирты, амины, тиолы), приводит к образованию фосфониевых солей и протонированных фосфинов, а при действии на дифосфониевую соль фторида тетраэтиламмония происходит синтез дифторфосфорана и исходного фосфина:

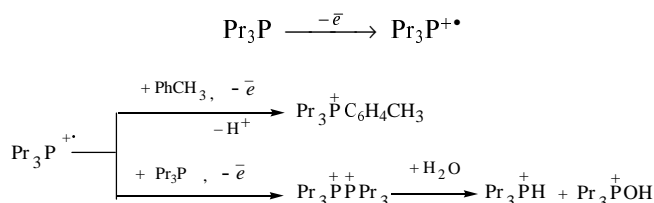


Дифосфониевые соли, вероятно, также образуются и при электрохимическом окислении других классов ФОС, например $(RO)_3P$. Однако из-за их крайней неустойчивости зафиксировать эти соединения до сих пор не удалось. Предполагается образование дифосфониевого соединения, как ключевого интермедиата, катализирующего реакцию присоединения триэтилфосфита к циклогексанону [15]:





Необходимость учета синтеза дифосфониевых солей как промежуточных продуктов при электрохимических процессах с участием ФОС показана в работе [16]. Авторами этой работы было установлено, что состав продуктов электролиза при анодном окислении трипропилфосфина в присутствии воды и толуола (при различных соотношениях $\text{Pr}_3\text{P}/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) зависит только от соотношения концентраций третичного фосфина и толуола, а количество воды в растворе не оказывает существенного влияния на результаты электролиза. Из этих фактов был сделан вывод о том, что катион-радикал фосфина первоначально реагирует с молекулами толуола и исходного фосфина. Непосредственной атаки катион-радикалом молекулы воды с образованием ковалентной связи фосфор—кислород, как и в случае с КР ТМФ, не происходит. Продукты с водой образуются через промежуточную дифосфониевую соль, легко реагирующую далее с водой:



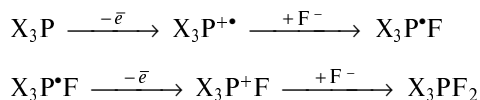
Убедительным доказательством того, что КР ФОС реагируют с ароматическими соединениями (как и с алкенами) непосредственно, а не через дифосфониевую соль, служит экспериментальный факт стабильности дифосфониевой соли в присутствии бензола (или циклогексена) [12].

Реакции КР ФОС с фторсодержащими анионами

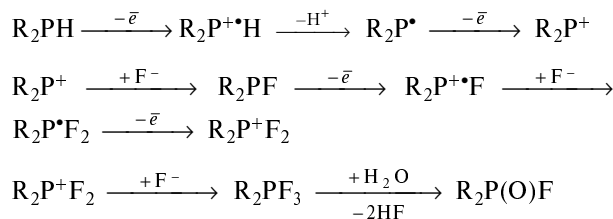
Как уже отмечалось выше, взаимодействие КР ТМФ с анионами протекает по электрофильному механизму. Для других классов ФОС наиболее подробно изучены реакции с участием фторид-ионов. Это связано с тем, что продукты электролизатов в присутствии других ионов (в частности, бромид-, хлорид- или иодид-) очень гигроскопичны и гидролизуются при выделении с образованием оксидов. Электрохимический метод фторирования был успешно применен к вторичным фосфинам [18, 19], третичным фосфитам [20], моноамидофосфитам [21], ди- и триамидофосфитам [22]. В качестве фторирующего реагента использовали гексафторсиликат триэтиламмония $(\text{Et}_3\text{NH})_2\text{SiF}_6$.

При использовании в электролизе тетрафторбората тетраэтиламмония $(\text{Et}_4\text{NBF}_4)$ образования продуктов фторирования практически не наблюдалось. Так, при электрохимическом окислении трифенилфосфина в присутствии тиофена на фоне Et_4NBF_4

были выделены устойчивые фосфониевые соли с тетрафторборатными анионами [23]. Это объясняется, вероятно, большей устойчивостью комплекса BF_4^- по сравнению с гексафторсиликатным анионом, диссоциирующим в ацетонитрильных растворах до фторид-ионов. Можно предположить, что реакции фторирования катион-радикалов протекают по электрофильному механизму:



Образование фторфосфорных соединений при электролизе с применением в качестве фонового электролита Et_4NBF_4 наблюдалось при анодном окислении фторичных фосфинов [18]. Это объясняется тем, что реагирующей частицей в этом процессе является более активный катион вторичного фосфина, а не катион-радикал. Наличие некоторого количества воды, присутствующей в гигроскопичной соли, приводит к выделению продукта гидролиза — фторфосфинату $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{F}$. При использовании в качестве фонового соли негигроскопичного фторида *n*-амиламмония процесс удается остановить на стадии синтеза трифторфосфоранов R_2PF_3 , выделенных в чистом виде [19]:



Взаимодействие КР ФОС с ароматическими соединениями

К настоящему моменту достаточно подробно изучены процессы электрохимического окисления различных фосфорорганических соединений (третичные фосфины R_3P [16, 23, 24], триалкилфосфиты $(\text{RO})_3\text{P}$ [25—27], пирофосфиты $(\text{RO})_2\text{POP}(\text{OR})_2$ [28], фосфониты $(\text{RO})_2\text{PR}$ и фосфиниты ROPR_2 [29], силлфосфиты $(\text{RO})_2\text{POSiMe}_3$ [30]) в присутствии различных ароматических соединений. Во всех экспериментах были выделены в качестве основных продуктов соединения со связью фосфор—ароматическое кольцо. Вероятно данный способ получения арилфосфорных соединений — общий для всех ФОС. Можно предложить две равноценных схемы синтеза продуктов со связью фосфор—арил, когда образование промежуточного продукта идет по радикальному механизму (путь 1) или через электрофильное взаимодействие катион-радикала с π -системой ароматического соединения (путь 2) (схема 1).

Эффенбергер и Коттман [31] обнаружили, что при действии катион-радикала триэтилфосфита на молекулу хлорбензола происходит элиминирование хлора из ароматического кольца и образуется фенолфосфонат. Исходя из этого факта, они предположили, что с хлорбензолом $(\text{EtO})_3\text{P}^{+\bullet}$ реагирует электрофильно (путь 2), тогда как с толуолом взаимодействие проте-

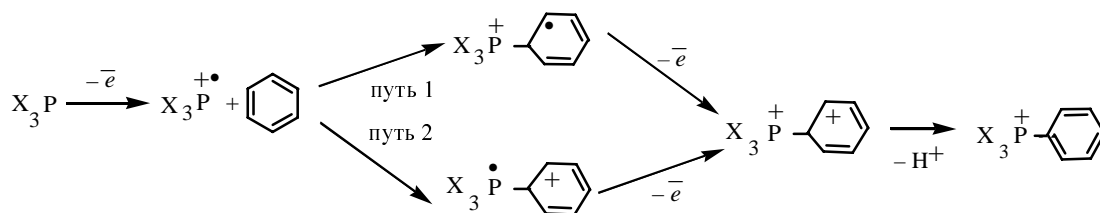


Схема 1

кает по радикальному механизму (путь 1). Идея о зависимости механизма реакции от строения субстрата сама по себе правдоподобна и плодотворна. Однако авторы этой работы, проводя свои эксперименты в ячейке без разделения анодного и катодного пространств, к сожалению, не учли то обстоятельство, что элиминирование хлора из хлорфенилфосфоната может происходить и путем катодного восстановления. Было установлено, что при проведении этого эксперимента в электролизере с диафрагмой образуются изомерные хлорфенилфосфонаты [32].

Более корректные выводы о механизме взаимодействия катион-радикалов ФОС с ароматическими соединениями были получены при применении метода конкурентных реакций [32–36]: анодное окисление изучаемого вещества проводят в присутствии смеси бензола и какого-либо замещенного бензола. Выводы о механизме реакции делают из рассмотрения соотношения продуктов электролиза. Суть этого метода и применимость его конкретно к электрохимическим процессам подробно описаны в работах [32, 33].

На основании полученных результатов по конкурентному реагированию катион-радикалов триалкилфосфитов [34, 35] и диалкилтриметилсиллилфосфитов [36] можно сделать вывод об электрофильном (путь 2) взаимодействии фосфитовых катион-радикалов с ароматическими соединениями. К сожалению, метод конкурентных реакций не был применен к другим классам ФОС (например фосфонитам и фосфинитам [29]), но приблизительно такое же распределение изомерных продуктов, как и в экспериментах с триалкилфосфитами и силлилфосфитами, позволяет предположить аналогию механизмов реагирования с ароматическими соединениями. В работе [37] было показано, что при непрямом анодном фосфорилировании [медиатор—трис(4-бромфенил)амин] ароматических соединений катион-радикалами триалкилфосфитов распределение изомерных толилфосфонатов совпадает с полученными при прямом электроокислении этих же ФОС. Этот факт может служить доказательством того, что в этих электрохимических процессах роль природы электрода невелика.

Реакции КР ФОС с алкенами

Целый ряд работ посвящен изучению реакций анодного фосфорилирования алкенов. Так, удалось провести реакции присоединения к оле-

финам триалкилфосфитов и диалкилсиллилтриметилфосфитов [38], третичных фосфинов [39, 40], тетраалкилпирофосфитов [28], амидофосфитов [41] и ацетилфосфитов [42]. КР ФОС реагируют с молекулами олефинов как радикальные частицы. В пользу этого предположения свидетельствуют данные Гара и Роберта [43], которые с помощью метода ЭПР обнаружили, что в промежуточных продуктах присоединения катион-радикалов фосфорорганических соединений к алкенам спиновая плотность локализована на атомах углерода. Далее образующиеся на этой стадии промежуточные аддукты доокисляются на аноде с образованием неустойчивых дикатионных частиц с положительно заряженным атомом фосфора и атомом углерода в положении 2 относительно атома фосфора. Поскольку такие дикатионные частицы крайне неустойчивы, то они стабилизируются путем элиминирования протонов из соседних атомов углерода по отношению к заряженному атому углерода с образованием новых π-связей (продуктов с двойными связями в положениях 1,2 и 2,3 относительно атомов фосфора).

В большинстве случаев в реакционной смеси продуктов электроокисления ФОС в присутствии алкенов наряду с 1-алкенил и 2-алкенилфосфорными соединениями были зафиксированы и изомеры с расположением двойной связи в положении 3,4 относительно атомов фосфора. Их образование можно объяснить прототропной изомеризацией в промежуточном дикатионном интермедиате, при которой положительный заряд в алкеновом фрагменте переносится к третьему атому (относительно фосфорной группы) (схема 2).

Явление прототропной изомеризации (и, соответственно, образование 3,4-алкенильных производных) не наблюдалось лишь в экспериментах с трифенилфосфином [40], что, вероятно, объясняется ароматическим характером заместителей при атоме фосфора

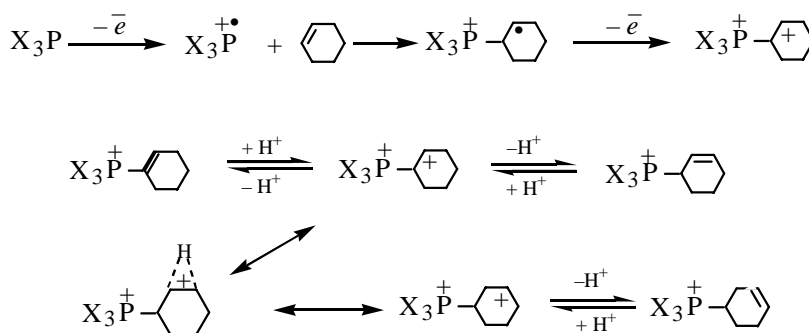
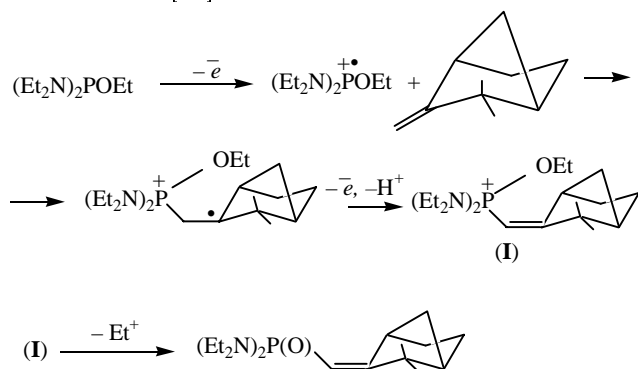
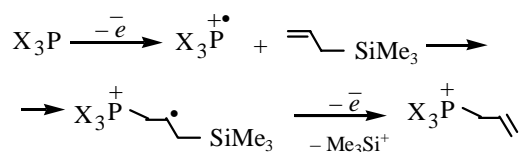


Схема 2

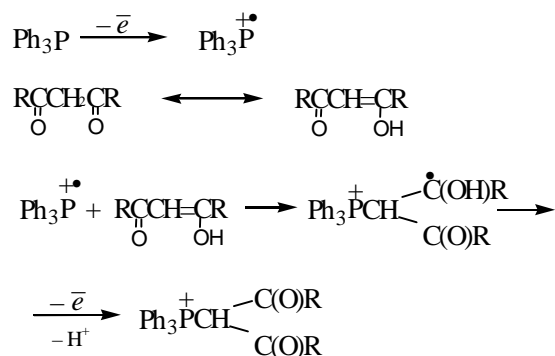
[39], амидофосфитами (из-за более основного характера этого класса ФОС) [41] и при электрохимическом фосфорилировании камфена, когда из-за строения алкена элиминирование протона в дикатионном интермедиате термодинамически выгодно лишь из одного положения [44]:



Наличие в молекуле алкена легко уходящей группы также оказывает влияние на ход электрохимического процесса при фосфорилировании алкенов. Так, при фосфорилировании аллилсиланов [45] наблюдается образование лишь 2-алкенилфосфониевых солей:

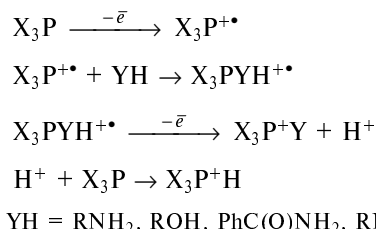


В работе [46] показано, что при анодном окислении трифенилфосфина в присутствии 1,3-дикарбонильных соединений происходит замещение протона в активной метиленовой группе на трифенилфосфониевый заместитель. Поскольку в этом процессе не наблюдается образование продуктов присоединения фосфора по другому нуклеофильному центру 1,3-дикарбонильных соединений (по атому кислорода), то можно предположить, что эта реакция идет по пути радикального присоединения катион-радикала трифенилфосфина по двойной связи енольной формы карбонильного соединения:



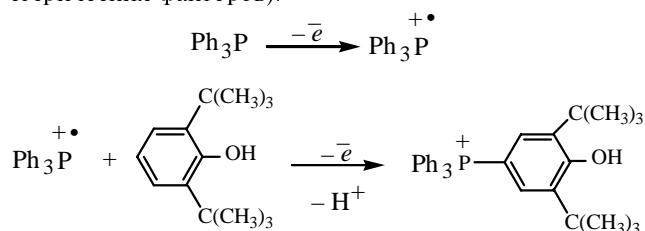
Реакции КР ФОС с нуклеофилами

Достаточно подробно были изучены и реакции анодно-генерируемых фосфорорганических катион-радикалов с различными нуклеофильными реагентами (амины, спирты и др.). В качестве нуклеофильных субстратов были использованы первичные амины [47], спирты и фенолы [48], тиолы [48, 49], амиды и карбамиды [50], дисульфиды [48, 51], диалкилфосфиты [52] и диалкилтиофосфиты [53]. Механизм взаимодействия КР ФОС с нуклеофилами зависит от строения субстрата. Так, субстраты, менее склонные к гомолитическому разрыву связи элемент—водород, дают по два продукта: фосфониевые соли, образующиеся в результате присоединения катион-радикала ФОС к молекуле субстрата и протонированные фосфины. Вероятно, механизм процесса включает в себя электрофильную атаку катион-радикала на молекулу субстрата с последующими реакциями доокисления и депротонирования:

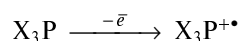


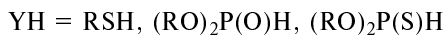
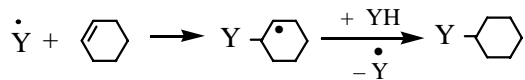
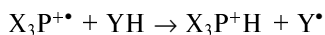
Также по электрофильному пути идет и взаимодействие КР ФОС с дисульфидами с образованием тиофосфониевых солей [48, 51].

Можно предложить и другой равновероятный путь осуществления этого процесса, а именно — через первоначальное образование дифосфониевых солей, которые реагируют с YH, давая такие же продукты. Однако этой гипотезе противоречат результаты электроокисления трифенилфосфина в присутствии 2,6-дипрет-бутилфенола [48], в котором в качестве основного был выделен продукт присоединения Ph₃P по ароматическому кольцу, а не по атому кислорода (из-за стерических факторов):



При взаимодействии фосфорорганических катион-радикалов с нуклеофильными соединениями, имеющими более слабую связь элемент—водород, механизм реакции изменяется. Так, в реакциях КР ФОС с тиолами [49], диалкилфосфитами [52] и диалкилтиофосфитами [53] на первой стадии образуются за счет реакции гомолитического отрыва атома водорода протонированные фосфорные соединения и радикальные частицы из субстрата. Радикальная природа этих частиц доказана методом с использованием радикальных ловушек, в качестве которых выступили молекулы алкена.

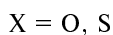
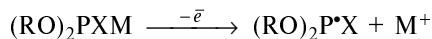




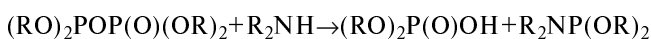
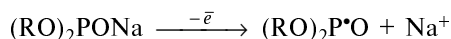
КР трифенилфосфина реагируют с тиолами как электрофильная частица [48], тогда как катион-радикалы алифатических фосфинов взаимодействуют с тиолами уже по радикальному механизму [49]. Это, по-видимому, объясняется тем, что в катион-радикале трифенилфосфина неспаренный электрон частично делокализован на системе π-связей бензольных колец, и, следовательно, имеет менее выраженные радикальные свойства.

Реакции анодно генерируемых радикалов ФОС

Обычно первичным продуктом анодного окисления различных ФОС являются катион-радикалы, которые затем вступают в последующие химические реакции. Однако в случае электроокисления солей диалкилфосфористых кислот [(RO)₂PONa, (RO)₂POLi, (RO)₂PSNa, (RO)₂PSLi] в катион-радикалах происходит быстрое элиминирование ионов металлов, что приводит к образованию фосфорорганических радикалов. Можно считать, что анодное окисление солей диалкилфосфористых кислот приводит к образованию радикалов, вступающих в последующие химические реакции.

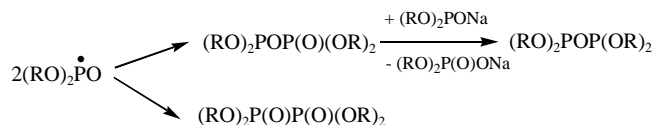


Радикальная природа интермедиатов электрохимического окисления солей диалкилфосфористых кислот была доказана методом конкурентных реакций при изучении процессов электроокисления (RO)₂PXM в присутствии ароматических соединений [32]. В пользу радикальной природы реагирующей частицы, образующейся при анодном окислении солей диалкилфосфористых кислот, могут служить и результаты работы [54], в которой установлено, что процесс образования амидофосфитов при электроокислении (RO)₂PONa в присутствии вторичных аминов идет через промежуточное образование субфосфорных эфиров, а не по пути непосредственной атаки интермедиата анодного окисления на молекулу амина, что было бы более вероятным при электрофильном характере этого интермедиата:



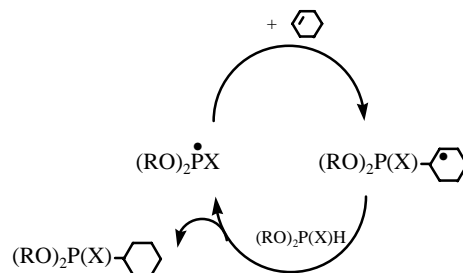
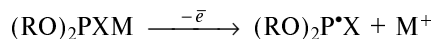
Димеризация фосфонильных радикалов, как было обнаружено в работе [55], может проходить с образованием двух типов продуктов — субфосфорных эфиров, которые далее реагируют с исходной солью диалкилфосфита с образованием пиррофосфитов, или ги-

пофосфорных эфиров (в зависимости от строения радикала и природы металла в исходной соли):

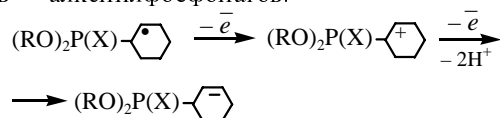


При анодном окислении щелочных солей диалкилтиофосфористых кислот (RO)₂PSM (M = Na, Li) димеризация радикалов протекает только по пути синтеза тетраалкилдитиогипофосфатов (RO)₂P(S)P(S)(OR)₂, которые были выделены в качестве побочных продуктов при электрохимическом тиофосфорилировании алкенов [56] и ферроцена [57].

Радикальная природа интермедиатов анодного окисления (RO)₂PXM была использована для синтеза алкилфосфонатов путем электрохимически инициируемого присоединения этих интермедиатов к алкенам [56, 58]. Эти процессы протекают по цепному механизму и могут быть описаны следующей схемой:



Этот процесс идентичен реакции свободнорадикального присоединения фосфористых (и тиофосфористых) кислот к алкенам, инициируемых УФ-облучением в присутствии пероксида бензоила [59]. Однако в условиях проведения электрохимического эксперимента, благодаря протеканию процесса вблизи поверхности электрода, возникает новая возможность стабилизации промежуточных радикальных аддуктов — их доокисление на аноде до карбкатионного интермедиата, что и приводит к появлению побочных продуктов — алкилфосфонатов:



Заключение

Таким образом, анализ результатов изучения химических свойств анодно генерируемых интермедиатов показывает, что эти частицы являются достаточно реакционноспособными соединениями и могут вступать в реакции как электрофильного, так и радикального характера. Особенностью интермедиатов анодного окисления ФОС является фосфорцентрированный характер реакционного центра этих частиц, так как практически все последующие реакции (независимо от природы заместителей у атома фосфора) идут с

участием атома фосфора по пути образования продуктов с большей степенью окисления атома фосфора. В этом отличие электрохимических свойств ФОС от электрохимических свойств других классов соединений. Так, для азот- и сероорганических соединений весьма характерны реакции с участием α -углеродных атомов [60]. Известен лишь один пример, когда не выполняется это правило, а именно, результаты по электрохимическому окислению 5-пара-толуидинометил-1,3,5-диазафосфоринана [61, 62]: в молекуле, имеющей в составе как атомы фосфора, так и атомы азота, более раннему окислению подвергается атом азота. Еще одной особенностью электрохимических процессов с участием ФОС является также отсутствие примеров реагирования интермедиатов анодного окисления с растворителями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ромахин А.С., Никитин Е.В., Паракин Е.В. и др. Ж. общ. химии, 1986, т. 56, вып. 11, с. 2597–2601.
2. Янцкин В.В., Зверев В.В. Изв. АН. Сер. хим., 1999, № 4, с. 682–689.
3. P'yasov A.V., Kargin Yu.M., Nikitin E.V. e. a. Phosphorus and Sulfur, 1980, v. 8, № 3, p. 259–262.
4. Ильясов А.В., Каргин Ю.М., Никитин Е.В. и др. Изв. АН. Сер. хим., 1980, № 1, с. 189–191.
5. Diaz A.F., Scherer O.J., Andres K. J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1980, № 20, p. 982–983.
6. Chentit M., Sidorenkova H., Jouaiti G. e. a. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1997, № 2, p. 921–925.
7. Загуменнов В.А., Никитин Е.В. Электрохимия, 2003, т. 39, № 11, с. 1380–1384.
8. Ромахин А.С., Палютин Ф.М., Игнатъев Ю.А. и др. Ж. общ. химии, 1988, т. 58, вып. 8, с. 1930–1931.
9. Загуменнов В.А., Никитин Е.В., Ромахин А.С., Косачев И.П. Электрохимия, 2000, т. 36, № 2, с. 157–166.
10. Загуменнов В.А., Шапов Г.А., Никитин Е.В., Соломонов Б.Н. Ж. общ. химии, в печати.
11. Ромахин А.С., Палютин Ф.М., Игнатъев Ю.А. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1990, № 3, с. 664–669.
12. Nikitin E.V., Romakhin A.S., Zagumennov V.A., Babkin Yu.A. Electrochim. Acta, 1997, v. 42, № 14, p. 2217–2224.
13. Загуменнов В.А., Биткина Т.И., Никитин Е.В. Ж. общ. химии, 1999, т. 69, вып. 4, с. 695–696.
14. Ромахин А.С., Палютин Ф.М., Никитин Е.В. Там же, 1996, т. 66, вып. 6, с. 930–935.
15. Ромахин А.С., Загуменнов В.А., Никитин Е.В. Там же, 1996, т. 66, вып. 2, с. 264–267.
16. Ромахин А.С., Палютин Ф.М., Загуменнов В.А., Никитин Е.В. Там же, 1997, т. 67, вып. 9, с. 1516–1520.
17. Каргин Ю.М., Никитин Е.В., Романов Г.В. и др. Там же, 1978, т. 48, вып. 4, с. 743–745.
18. Никитин Е.В., Игнатъев Ю.А., Паракин О.В. и др. Там же, 1982, т. 52, вып. 12, с. 2721–2724.
19. Никитин Е.В., Паракин О.В., Игнатъев Ю.А. и др. Там же, 1986, т. 56, вып. 10, с. 2418–2419.
20. Никитин Е.В., Паракин О.В., Романов Г.В. и др. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, № 4, с. 922–924.
21. Никитин Е.В., Игнатъев Ю.А., Ромахин А.С. и др. Ж. общ. химии, 1982, т. 52, вып. 5, с. 1207.
22. Никитин Е.В., Игнатъев Ю.А., Ромахин А.С. и др. Там же, 1982, т. 52, вып. 12, с. 2792–2793.
23. Каргин Ю.М., Никитин Е.В., Паракин О.В. и др. Докл. АН СССР, 1978, т. 241, № 1, с. 131–133.
24. Каргин Ю.М., Никитин Е.В., Паракин О.В. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, № 4, с. 939–941.
25. Ohmori H., Nakai S., Masui M. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1979, № 8, p. 2023–2026.
26. Каргин Ю.М., Никитин Е.В., Паракин О.В. и др. Докл. АН СССР, 1978, т. 242, № 5, с. 1108–1110.
27. Никитин Е.В., Ромахин А.С., Паракин О.В. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, № 3, с. 626–629.
28. Ромахин А.С., Косачев И.П., Бабкин Ю.А. и др. Ж. общ. химии, 1986, т. 56, вып. 12, с. 2805–2806.
29. Ромахин А.С., Бабкин Ю.А., Хусаинова Д.Р. и др. Там же, 1988, т. 58, вып. 2, с. 484.
30. Никитин Е.В., Игнатъев Ю.А., Малаев В.Г. и др. Там же, 1983, т. 53, вып. 1, с. 233.
31. Effenberger F., Kottmann H. Tetrahedron, 1985, v. 41, № 19, p. 4171–4182.
32. Romakhin A.S., Babkin Yu.A., Khusainova D.R. e. a. Electrochim. Acta, 1989, v. 34, № 10, p. 1417–1423.
33. Ромахин А.С., Бабкин Ю.А., Никитин Е.В. и др. Ж. общ. химии, 1988, т. 58, вып. 12, с. 2784–2792.
34. Никитин Е.В., Ромахин А.С., Паракин О.В. и др. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, № 2, с. 402–405.
35. Никитин Е.В., Ромахин А.С., Паракин О.В. и др. Там же, 1982, т. 262, № 5, с. 1182–1184.
36. Ромахин А.С., Бабкин Ю.А., Никитин Е.В., Каргин Ю.М. Ж. общ. химии, 1988, т. 58, вып. 1, с. 13–15.
37. Бабкин Ю.А., Хусаинова Д.Р., Ромахин А.С. и др. Там же, 1989, т. 59, вып. 8, с. 1899.
38. Ромахин А.С., Косачев И.П., Никитин Е.В. Там же, 1996, т. 66, вып. 12, с. 1955–1964.
39. Загуменнов В.А., Ромахин А.С., Никитин Е.В. Там же, 1999, т. 69, вып. 5, с. 803–806.
40. Ohmori H., Takamati T., Masui M. Tetrahedron Lett., 1985, v. 26, № 18, p. 2199–2200.
41. Ромахин А.С., Загуменнов В.А., Никитин Е.В. Ж. общ. химии, 1997, т. 67, вып. 4, с. 602–606.
42. Ромахин А.С., Косачев И.П., Загуменнов В.А., Никитин Е.В. Там же, 1998, т. 68, вып. 1, с. 159.
43. Gara W.B., Roberts V.P. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1978, № 2, p. 150–154.
44. Загуменнов В.А., Яшин А.С., Никитин Е.В. Ж. общ. химии, 1999, т. 69, вып. 10, с. 1751–1752.
45. Takamati T., Suda K., Ohmori H., Masui M. Chem. Lett., 1987, p. 1335–1336.
46. Ohmori H., Maeda H., Tamaoka M., Masui M. Chem. Pharm. Bull., 1988, v. 36, № 2, p. 613–620.
47. Ohmori H., Nakai S., Masui M. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1978, № 1, p. 1333–1335.
48. Ohmori H., Nakai S., Sekiguchi M., Masui M. Chem. Pharm. Bull., 1980, v. 28, № 3, p. 910–915.
49. Ромахин А.С., Загуменнов В.А., Никитин Е.В., Каргин Ю.М. Ж. общ. химии, 1995, т. 65, вып. 8, с. 1321–1326.
50. Ohmori H., Sakai K., Nagai N., Mizuki Y., Masui M. Chem. Pharm. Bull., 1985, v. 33, № 1, p. 373–376.
51. Ohmori H., Maeda H., Konomoto K., Sakai K., Masui M. Ibid., 1987, v. 35, № 11, p. 4473–4481.
52. Ромахин А.С., Косачев И.П., Никитин Е.В. и др. Докл. АН СССР, 1987, т. 294, № 6, с. 1413–1417.
53. Ромахин А.С., Загуменнов В.А., Никитин Е.В., Каргин Ю.М. Ж. общ. химии, 1989, т. 59, вып. 1, с. 223–224.
54. Никитин Е.В., Ромахин А.С., Паракин О.В. и др. Там же, 1984, т. 54, вып. 6, с. 1262–1264.
55. Ромахин А.С., Загуменнов В.А., Никитин Е.В. Там же, 1997, т. 67, вып. 7, с. 1085–1090.
56. Ромахин А.С., Загуменнов В.А., Никитин Е.В. Там же, 1996, т. 66, вып. 2, с. 256–263.
57. Бабкин Ю.А., Шакиров Ф.Ш., Ромахин А.С. и др. Металлоорганическая химия, 1991, т. 4, № 3, с. 711.
58. Ромахин А.С., Косачев И.П., Загуменнов В.А., Никитин Е.В. Ж. общ. химии, 1997, т. 67, вып. 2, с. 244–251.
59. Пудовик А.Н., Коновалова И.В. Там же, 1960, т. 30, вып. 7, с. 2348–2352.
60. Органическая электрохимия. Перевод с англ. под ред. В.А. Петросяна, Л.Г. Феоктистова. М.: Химия, 1988, 1023 с.
61. Загуменнов В.А., Карасик А.А., Никитин Е.В., Никонов Г.Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1997, № 6, с. 1202–1205.
62. Загуменнов В.А., Карасик А.А., Никитин Е.В., Никонов Г.Н. Ж. общ. химии, 1999, т. 69, вып. 6, с. 923–927.