

БЕЗДИАФРАГМЕННЫЙ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ДИФЕНИЛФОСФАТА

© 2020 г. В. А. Загуменнов^{a, *}, И. П. Косачев^{b, **}^aКазанский (Приволжский) Федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия^bИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

*e-mail: vzagumen@kpfu.ru

**e-mail: kosachev@iopc.ru

Поступила в редакцию 10.06.2019 г.

После доработки 22.12.2019 г.

Принята к публикации 06.03.2020 г.

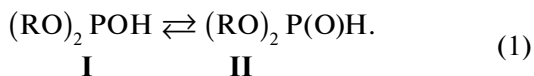
Изучен процесс медиаторного бездиафрагменного электросинтеза (анод — платина, катод — никель) дифенилфосфата из дифенилфосфита с использованием в качестве медиаторов галогенидов щелочных металлов (KI, LiBr) в водно-органической (ацетонитрил, бензол) среде. Установлено, что при пропускании через электролит 2 Ф электричества на 1 моль дифенилфосфита в реакционной смеси фиксируются два фосфорсодержащих вещества — исходный дифенилфосфит и целевой дифенилфосфат. Наибольшее содержание дифенилфосфата наблюдается при проведении электросинтеза в смеси вода—ацетонитрил—бензол. Обнаружено, что избыток протонов в электролите ускоряет реакцию гидролиза исходного дифенилфосфита.

Ключевые слова: дифенилфосфит, бездиафрагменный электросинтез, дифенилфосфат, медиатор, иодид калия, бромид лития, платиновый анод, никелевый катод

DOI: 10.31857/S0424857020090108

ВВЕДЕНИЕ

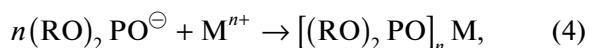
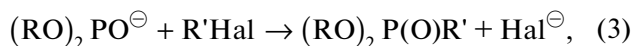
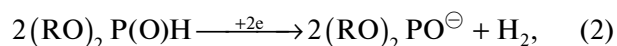
Диалкилфосфиты обладают способностью к таутомерному переходу из фосфитной формы I с трехвалентным атомом фосфора к фосфонатной II с четырехкоординированным фосфором (уравнение (1)).



Возможность равновесного сдвига из одной формы в другую в зависимости от условий эксперимента обуславливает широкое синтетическое применение диалкилфосфитов [1]. Это обстоятельство, а также высокая лабильность связи фосфор—водород в таутомерной форме II послужили причиной изучения электрохимических свойств $(\text{RO})_2\text{P(O)H}$. Как было установлено, для синтеза различных соединений диалкилфосфиты можно использовать как в катодных [2–4], так и анодных реакциях [6–14].

Катодные реакции основаны на способности $(\text{RO})_2\text{P(O)H}$ восстанавливаться на электродах из переходных металлов (Pt, Ni, Fe, Cu) с выделением газообразного водорода и образованием активного диалкилфосфит-аниона (уравнение (2)) [2]. Так, при катодном генерировании фосфит-анионов в присутствии алкилгалогенидов были синтезированы ряд алкилфосфонатов (уравнение (3)) [3].

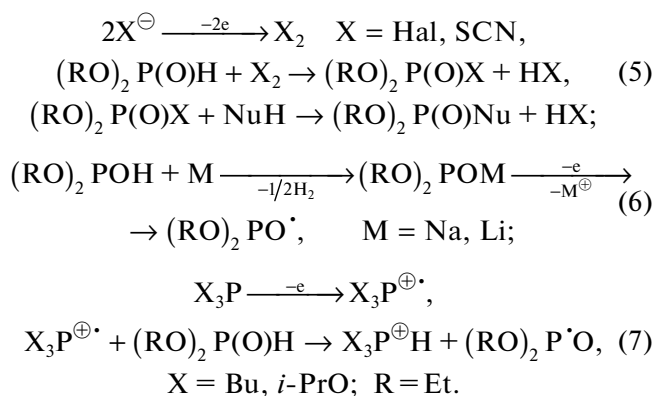
Использование бездиафрагменного электролиза с растворимыми анодами приводит к получению солей диалкилфосфористых кислот (уравнение (4)) [4].



R = Me, Et, Ph; R' = Me, PhCH₃; Hal = Cl, I; M = анодно растворяющийся металл.

Известно, что диалкилфосфиты на платиновом электроде в обычной области анодных потенциалов (0.0–2.4 В относительно электрода сравнения Ag/Ag⁺ (0.1 М р-р в CH₃CN)) не окисляются [5], поэтому для проведения анодных синтезов с участием $(\text{RO})_2\text{P(O)H}$ применяли не прямое электроокисление. Были использованы три метода: 1) получение активных замещенных фосфатов (путем первоначального анодного генерирования свободных галогенов или диородана, уравнение (5)), реагирующих далее с нуклеофилами (вода, спирты, амины, тиолы, дисульфиды). Такие реакции подробно рассмотрены в обзоре [6]; 2) предварительный перевод диалкилфосфита в фосфитную форму I обработкой щелочным металлом с последующим электроокислением солей $(\text{RO})_2\text{POM}$

(уравнение (6)). Таким способом были получены арилфосфонаты [7, 8], пиродифосфиты [9], стирилфосфонаты [10], гиподифосфаты [11], алкилфосфонаты [12]; 3) получение диалкилфосфонильных радикалов путем гомолитического разрыва связи Р–Н фосфонатной формы II генерируемыми на аноде катион-радикалами третичных фосфинов (фосфитов) (уравнение (7)). Таким способом было инициировано радикальное присоединение диэтилфосфита к алкенам [13, 14].



Однако можно отметить, что вышеприведенные примеры с участием $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ в электрохимическом синтезе практически всецело относятся к алкильным производным. Есть только одна публикация, относящаяся к катодному синтезу фосфонатов по уравнению (3), где в качестве одного из реагентов был использован дифенилфосфит [3]. Тогда как наличие в $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ ароматических групп может изменить направление протекания электрохимических процессов за счет электродной активации этих структурных фрагментов. В связи с этим было предпринято исследование возможности использования дифенилфосфита $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (III) в электрохимических синтезах. Определенный интерес вызывает разработка метода синтеза дифенилфосфата $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, который находит применение как катализатор процессов полимеризации [15, 16] и при синтезе полимерных светодиодов [17]. Также дифенилфосфат входит в состав ионной жидкости, увеличивающей износостойкость стали [18]. Соли дифенилфосфата используются в качестве катализатора синтеза молекулярных магнитов [19] и входят в состав ингибиторов коррозии [20], а эфирные производные широко применяются как антипирены [21].

Химическими способами дифенилфосфат получают путем частичного гидролиза различных фосфатов, например хлорфосфатов [22], амидофосфатов [23] или третичных фосфитов общей формулы $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})(\text{OX})$ (уходящей группой OX может быть PhO [24], $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ [25], R_3SiO [26], $\text{ArC}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}$ [27]). Однако в литературе отсут-

ствуют сведения о получении дифенилфосфата методом окисления, хотя для диалкилфосфитов такие реакции описаны [28, 29]. Таким образом, получение дифенилфосфата электрохимическим способом из дифенилфосфита – это принципиально новый путь синтеза (не гидролиз, а окисление).

В данной публикации представлены результаты по исследованию возможности электросинтеза дифенилфосфата из $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимические эксперименты проводили в гальваностатическом режиме при таком значении силы тока, чтобы общее напряжение на ячейке не превышало 10 В. Источником постоянного тока служил потенциостат П5827М. Использовали двухэлектродную ячейку без разделения анодного и катодного пространств. Анодом служили платиновый цилиндр (площадь рабочей поверхности 37 см^2), катодом – цилиндр из никеля, расположенный коаксиально внутри анода с площадью рабочей поверхности 30 см^2 . Во время электролиза электролит интенсивно перемешивали магнитной мешалкой. ЯМР-спектры на ядрах ^{31}P были получены на приборе “Varian Unity” на рабочей частоте 121 МГц (внешний стандарт – 85%-ный раствор H_3PO_4) в режимах как с развязкой от протонов (ЯМР ^{31}P), так и без развязки от протонов (ЯМР $^{31}\text{P} - \{^1\text{H}\}$). В работе были использованы реактивы марки “ч” (фенол, трихлорид фосфора, KI, LiBr), используемые без предварительной очистки. Бензол перегоняли над натрием. Ацетонитрил дважды перегоняли над пентоксидом фосфора с небольшими добавками перманганата калия.

Синтез дифенилфосфита (III). В круглодонной колбе объемом 250 мл в 75 мл бензола растворяли 62 г (0.2 М) трифенилфосфита, полученного ранее взаимодействием фенола с треххлористым фосфором по методике, описанной в [30], затем добавляли 24 мл 33% водного раствора соляной кислоты [31]. Реакционную смесь кипятили 3 ч, далее отгоняли легколетучие примеси в вакууме водоструйного насоса. Оставшаяся вязкая жидкость представляет собой дифенилфосфит (37.4 г, выход по веществу 80%): $\delta_{\text{P}} = 0.5 \text{ м. д.}$, $J_{\text{PH}} = 740 \text{ Гц}$, кип $T = 152\text{--}155^\circ\text{C}$ (0.2 мм рт. ст.), $n_{\text{d}}^{20} = 1.5570$. Литературные данные: $\delta_{\text{P}} = 0.5 \text{ м. д.}$, $J_{\text{PH}} = 740 \text{ Гц}$ [32], кип $T = 145\text{--}148^\circ\text{C}$ (0.15 мм рт. ст.), $n_{\text{d}}^{20} = 1.5570$ [33].

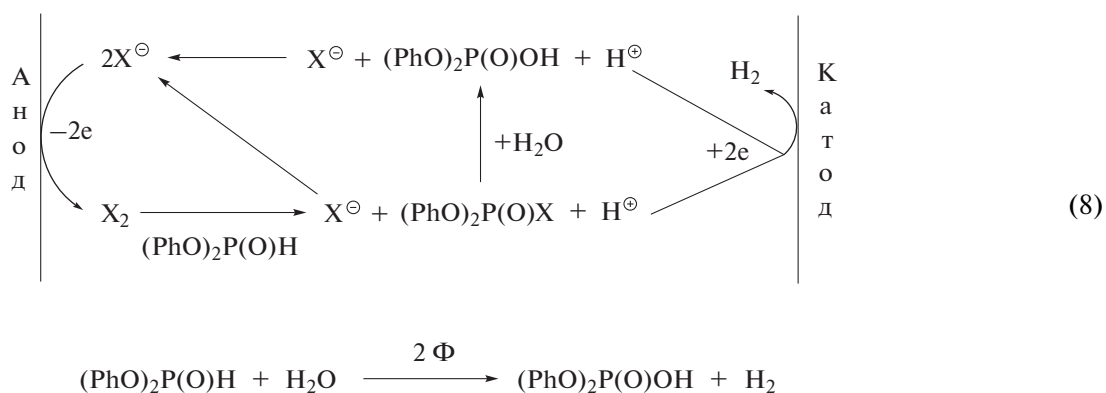
Условия электрохимических экспериментов с участием галогенидов щелочных металлов. Рабочий раствор, общим объемом приблизительно 20 мл, готовили растворением в водно-органиче-

ской среде (ацетонитрил, бензол) 3.5 г III (0.015 М) и небольших количеств KI или LiBr (условия электролиза и количества веществ, составляющих электролит, приведены в табл. 1). По окончании электролиза реакционную смесь обрабатывали трижды 20 мл бензола, затем в делительной воронке отделяли водный слой от органического. Объединенный органический слой упаривали, остаток взвешивали, состав идентифицировали с помощью метода ЯМР³¹P путем сравнения значений химсдвигов δ_p , полученных в экспериментах, с известными литературными величинами [32]. Дифенилфосфат (перекристаллизован из смеси хлористого метилена с гексаном): δ_p – 12 м. д.; пл $T = 68–70^\circ\text{C}$. Литературные данные: δ_p – 12 м. д. [32]; пл $T = 69–70^\circ\text{C}$ [24]. Результаты обобщены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

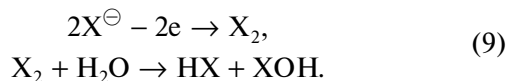
Поскольку $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ при обычных анодных потенциалах не окисляется, то для вовлечения III в электрохимический процесс нами был выбран метод непрямого электроокисления с использованием медиаторной системы галогенид-ионы/галоген (уравнение (5)).

При получении дифенилфосфата (IV) из III в ходе электролиза должно образовываться значительное количество галогеноводорода (уравнение (5), $\text{NuH} = \text{H}_2\text{O}$), поэтому представляется целесообразным использование бездиафрагменного электролизера, в котором катодный процесс будет задействован для удаления появляющихся в растворе протонов. В этом случае суммарная схема процесса электросинтеза может быть представлена уравнением (8).



Согласно уравнению (8), для получения одного моля VI необходимо затратить 2 Ф электричества, а присутствие медиатора нужно в минимальном количестве, только для инициирования процесса и увеличения электропроводности раствора. Исходя из вышесказанного, при препаративном электросинтезе дифенилфосфата IV была использована бездиафрагменная электрохимическая ячейка с анодом из платины и никелевым катодом. В качестве медиаторов были выбраны соли щелочных металлов (KI и LiBr), аналогично методу синтеза диалкилфосфорных кислот, описанному в работе [34]. Однако в отличие от методики, принятой в работе [34], электролиз проводили не в водной, а в водно-органической (ацетонитрил, бензол) среде, поскольку исходное вещество III плохо растворимо в воде. Электролиз проводили при таком максимальном значении силы тока, чтобы напряжение на ячейке не превышало 10 В. Результаты экспериментов (состав электролита, условия электролиза и состав реакционной смеси после электролиза) представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, после пропускания через раствор электролита 2 Ф электричества в реакционной смеси, по данным ЯМР ³¹P, присутствуют лишь два фосфорных соединения – исходный фосфит III (приблизительно 20% от первоначального количества) и целевой продукт IV. Монофенилфосфата $(\text{PhO})(\text{HO})\text{P}(\text{O})\text{OH}$ ($\delta_p = -6$ м. д. [30]), продукта частичного гидролиза III, аналогичного обнаруженным в ряде экспериментов при электросинтезе диалкилфосфатов [34], в реакционной смеси не зафиксировано. Наличие III показывает, что часть электричества затрачивалась не только на синтез IV (уравнение (8)), но и на иной процесс. Наиболее вероятно, что это процесс взаимодействия галогенов, генерируемых на аноде, с водой (уравнение (9)).



Изменение соотношения компонентов среды (вода–ацетонитрил) практически не оказывает никакого влияния на ход процесса (табл. 1, № 1, 2). Относительное содержание целевого продукта в реакционной смеси (табл. 1, № 1, 4) несколько

Таблица 1. Результаты препаративного электросинтеза дифенилфосфата (IV). Медиатор – галогениды щелочных металлов

№	Электролит	Условия электролиза		Реакционная смесь после электролиза
		J , мА	F^1 , Кл/моль	соотношение IV/III ²
1	CH ₃ CN (15 мл) H ₂ O (5 мл) KI (1 г)	250	2.0	2.6
2	CH ₃ CN (5 мл) H ₂ O (15 мл) KI (1 г)	250	2.0	2.7
3	CH ₃ CN (6 мл) H ₂ O (6 мл) C ₆ H ₆ (8 мл) KI (1 г)	100	2.0	2.9
4	CH ₃ CN (15 мл) H ₂ O (5 мл) LiBr (0.5 г)	250	2.0	3.3
5	C ₆ H ₆ (10 мл) H ₂ O (10 мл) LiBr (0.5 г)	100	1.0	1.0
6	CH ₃ CN (6 мл) H ₂ O (6 мл) C ₆ H ₆ (8 мл) LiBr (0.5 г)	100	2.0	3.5

Примечания: 1) величину определяли делением общего количества пропущенного электричества на концентрацию исходного дифенилфосфита (0,015 М); 2) определяли по отношению интенсивностей сигналов продуктов электролиза (бензольный экстракт) в спектре ЯМР ³¹P (III, $\delta_P = 0.5$ м. д., $J_{PH} = 740$ Гц; IV, $\delta_P = -12$ м. д.).

выше при использовании бромида лития, что объясняется, вероятно, более быстрым реагированием Br₂ с III по сравнению с I₂.

Поскольку продукты электросинтеза далее отделяются от электролита экстракцией бензолом, то с целью упрощения процесса (быстрое отделение III и IV от галогенидов после электролиза) было проведено электроокисление медиаторной системой X⁻/X₂ соединения III в водно-бензольной среде (табл. 1, № 5). Однако попытка проведения электролиза в среде вода–бензол оказалось не совсем удачной. Процесс сопровождался пассивацией, что приводило к значительному повышению напряжения на ячейке. Так удалось пропустить через электролит при предельном напряжении на ячейке, равном 10 В, лишь 1 Ф электричества, что привело к уменьшению кон-

версии III. Кроме того, снизилось и соотношение выделенных после электролиза веществ (IV/III). Это связано, вероятно, с несколькими причинами. Во-первых, увеличением сопротивления раствора при добавлении бензола. Во-вторых, образованием двухфазной системы, в которой концентрация III в приэлектродном слое была понижена вследствие лучшей растворимости в бензоле. Очевидно, что одно из основных условий повышения эффективности процесса электросинтеза дифенилфосфата является гомогенность электролита, что обеспечивается добавлением в раствор ацетонитрила. Так, наибольшие выходы IV наблюдались в электролите, содержащем, кроме воды и галогенидов, еще и ацетонитрил с бензолом (табл. 1, № 6). По-видимому, такая смесь, будучи гомогенной, способствует бо-

лее быстрой скорости реагирования III с галогеном благодаря наличию бензола.

Галогенводороды, обладающие хорошей электропроводностью в воде, легко удаляются из реакционной смеси при упаривании растворителей, что является определенным преимуществом при очистке продуктов электросинтеза. Поэтому представлялось целесообразным изучить процесс электросинтеза IV с использованием в качестве медиаторов галогенводородов HX ($X = Cl, Br, I$). Однако проведенные нами эксперименты, в которых галогениды щелочных металлов были заменены галогенводородными кислотами, оказались неудачными. В ходе этих электрохимических процессов вместо ожидаемого дифенилфосфата были выделены продукты гидролиза соединения III – фенол и фосфористая кислота. Вероятно, избыток протонов, присутствующих в электролите при проведении электросинтеза в экспериментах с HX , значительно ускоряет гидролиз исходного дифенилфосфита. Отсутствие фенола и фосфористой кислоты в экспериментах с KI и $LiBr$ (табл. 1) служит косвенным доказательством того, что катодный процесс заключается в быстром удалении протонов из электролита за счет электродного восстановления до водорода (уравнение (8)).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при изучении процесса электроокисления дифенилфосфита в водно-органической (ацетонитрил, бензол) среде с использованием в качестве медиаторов галогенидов щелочных металлов (KI , $LiBr$) было установлено, что генерируемые на платиновом аноде в результате электродного окисления молекулы галогенов X_2 взаимодействуют как с водой, так и исходным дифенилфосфитом с образованием галогенфосфата. Галогенфосфат далее быстро гидролизует до целевого продукта – дифенилфосфата. Было обнаружено, что при избытке в электролите протонов в случае проведения электросинтеза дифенилфосфата с использованием в качестве медиаторов галогенводородных кислот HX электролиз сопровождается гидролизом исходного дифенилфосфита. Роль катодного процесса заключается в электровосстановлении образующихся в последующих химических реакциях X_2 с водой и $(PhO)_2P(O)H$ протонов на никелевом электроде до молекулярного водорода, что предотвращает закисление электролита и последующий гидролиз исходного соединения. Обнаружено, что наибольшее содержание дифенилфосфата в реакционной смеси наблюдается при проведении электролиза в смеси растворителей (вода–бензол–ацетонитрил), в которой бензол способствует лучшей растворимости дифенилфосфита в элект-

ролите, а ацетонитрил служит для создания гомогенности среды.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пурдела, Д., Вылчяну, Р. *Химия органических соединений фосфора*. М.: Химия. 1972. С. 354. [Purdela, D. and Vilceanu, R., *Chemistry of organic compounds of phosphorus* (in Russian), Moscow: Chemistry, 1972, p. 354.]
2. Бухтиаров, А.В., Михеев, В.В., Лебедев, А.В., Кудрявцев, Ю.Г. Катодное расщепление связи $P-H$. Электрохимическое восстановление диалкилфосфитов. *ЖОХ*. 1991. Т. 61. С. 889. [Bukhtiarov, A.V., Mikheev, V.V., Lebedev, A.V., and Kudryavtsev, Y.G., Cathode spallation of the $P-H$ bond. Electrochemical reduction of dialkylphosphites, *Zh. obshchei khimii*, 1991, vol. 61, p. 889.]
3. Петросян, В.А., Ниязымбетов, М.Е. Катодное алкилирование диалкил- и диарилфосфитов. *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* 1988. Т. 37. С. 1945. [Petrosyan, V.A. and Niyazymbetov, M.E., Cathodic alkylation of dialkyl- and diaryl phosphites, *Bull. AS USSR. Div. Chem. Sci.*, 1988, vol. 37, p. 1744.]
4. Павличенко, В.Ф., Преснов, А.Е., Томилов, А.П. Электрохимический синтез солей O,O' -диметилфосфористой кислоты со связью металл – фосфор. *Электрохимия*. 1995. Т. 31. С. 538. [Pavlichenko, V.F., Presnov, A.E., and Tomilov, A.P., Electrochemical synthesis of O,O' -dimethylphosphites with metal-phosphorus bond, *Russ. J. Electrochem.*, 1995, vol. 31, p. 493.]
5. Ромахин, А.С., Косачев, И.П., Никитин, Е.В., Игнатъев, Ю.А., Каргин, Ю.М., Пудовик, А.Н. Электрокатализируемое фосфорилирование олефинов. *ДАН СССР*. 1987. Т. 294. № 6. С. 1413. [Romakhin, A.S., Kosachev, I.P., Nikitin, E.V., Ignatiev, I.A., Kargin, Y.M., and Pudovik, A.N., Electrocatalyzed phosphorylation of olefins, *Dokl. Akademii nauk SSSR*, 1987, vol. 294, no. 6, p. 1413.]
6. Томилов, А.П., Осадченко, И.М., Худенко, А.В. Электрохимические синтезы на основе элементарного фосфора и эфиров фосфористой кислоты. *Успехи химии*. 1996. Т. 65. С. 1080. [Tomilov, A.P., Osadchenko, I.M., and Khudenko, A.V., Electrochemical syntheses based on elemental phosphorus and phosphorous esters, *Uspekhi khimii*, 1996, vol. 65, p. 1080.]
7. Никитин, Е.В., Ромахин, А.С., Паракин, О.В., Игнатъев, Ю.А., Романов, Г.В., Каргин, Ю.М., Пудовик, А.Н. Новая электрофильная реакция в ряду фосфорорганических соединений. *Докл. АН СССР*. 1981. Т. 258. С. 678. [Nikitin, E.V., Romakhin, A.S., Parakin, O.V., Ignatiev, I.A., Romanov, G.V., Kargin, Y.M., and Pudovik, A.N., A New electrophilic reaction in series of the organo-phosphorus com-

- pounds, *Dokl. Akademii nauk SSSR*, 1981, vol. 258, p. 678.]
8. Romakhin, A.S., Babkin, Y.A., Khusainova, D.R., Nikitin, E.V., and Kargin, Y.M., Competitive reactions method in electrochemistry—a new tool for investigating the anodic intermediates reactivity, *Electrochim. Acta*, 1989, vol. 34, p. 1417.
 9. Ромахин, А.С., Паракин, О.В., Никитин, Е.В., Игнатъев, Ю.А., Загуменнов, В.А., Романов Г.В., Каргин, Ю.М., Пудовик, А.Н. Электрохимический синтез тетраалкилпирофосфитов. *ЖОХ*. 1985. Т. 55. С. 2208. [Romakhin, A.S., Parakin, O.V., Nikitin, E.V., Ignatiev, I.A., Zagumennov, V.A., Romanov, G.V., Kargin, Y.M., and Pudovik, A.N., Electrochemical synthesis of tetraalkylpyrophosphites, *Zh. obshchei khimii*, 1985, vol. 55, p. 2208.]
 10. Ромахин, А.С., Загуменнов, В.А., Никитин, Е.В. Присоединение электрохимически генерируемых фосфон-радикалов к фенилацетилену. *ЖОХ*. 1995. Т. 65. С. 1229. [Romakhin, A.S., Zagumennov, V.A., and Nikitin, E.V., Attachment of electrochemically generated phosphone-radicals to phenylacetylene, *Zh. Obshchei Khimii*, 1995, vol. 65, p. 1229.]
 11. Ромахин, А.С., Загуменнов, В.А., Никитин, Е.В. Электрохимическое окисление и взаимодействие с галогенами солей диалкилфосфористых кислот. *ЖОХ*. 1997, Т. 67. С. 1085. [Romakhin, A.S., Zagumennov, V.A., and Nikitin, E.V., Electrochemical oxidation of metal dialkyl phosphites and their reaction with halogens, *Russ. J. Gen. Chem.*, 1997, vol. 67, no. 7, p. 1022.]
 12. Ромахин, А.С., Косачев, И.П., Загуменнов, В.А., Никитин, Е.В. Анодно инициируемое свободно-радикальное фосфорилирование олефинов. *ЖОХ*. 1997. Т. 67. С. 244. [Romakhin, A.S., Kosachev, I.P., Zagumennov, V.A., and Nikitin, E.V., Free-radical phosphorylation of olefins initiated by anodic oxidation, *Russ. J. Gen. Chem.*, 1997, vol. 67, no. 2, p. 227.]
 13. Загуменнов, В.А., Никитин, Е.В., Ромахин, А.С., Косачев, И.П. Электрохимическая активация цепных радикальных процессов фосфорорганическими катион-радикалами. *Электрохимия*. 2000. Т. 36. С. 157. [Zagumennov, V.A., Nikitin, E.V., Romakhin, A.S., and Kosachev, I.P., Electrochemical activation of chain radical processes by radical organophosphorus cations, *Russ. J. Electrochem.*, 2000, vol. 36, p. 140.]
 14. Nikitin, E.V. and Zagumennov, V.A., Initiation of homolytic addition to alkenes by means of organophosphorus radical-cations, *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, p. 3983.
 15. Ogawa, T., Nakazono, K., Aoki, D., Uchida, S., and Takata, T., Effective Approach to Cyclic Polymer from Linear Polymer: Synthesis and Transformation of Macromolecular[1]Rotaxane, *ACS Macro Letters*, 2015, vol. 4, p. 343.
 16. Wang, X., Liu, J., Xu, S., Xu, J., Pan, X., Liu, J., Cui, S., Li, Z., and Guo, K., Traceless switch organocatalysis enables multiblock ring-opening copolymerizations of lactones, carbonates, and lactides: by a one plus one approach in one pot, *Polimer chem.*, 2016, vol. 7, p. 6297.
 17. Mullemwar, S., Zade, G., Kalyani, N.T., and Dhoble, S., Blue light emitting P-Hydroxy DPQ phosphor for OLEDs, *Optik*, 2016, vol. 127, p. 10546.
 18. Khemchandani, B., Somers, A., Howlett, R., Jaiswal, A.K., Sayanna, E., and Forsyth, M., A bio-compatible ionic liquid as an antiwear additive for biodegradable lubricants, *Tribology international*, 2014, vol. 77, p. 171.
 19. Kuroda-Sowa, T., Fukuda, S., Miyoshi, S., Maekawa, M., Munakata, M., Miyasaka, H., and Yamashita, M., A chemical modification of a Mn-12 single-molecule magnet by replacing carboxylate anions with diphenylphosphate anions, *Chem. Lett*, 2002, vol. 7, p. 682.
 20. Nam, N.D., Hien, P.V., Hoai, N.T., and Thu, V.T.H., A study on the mixed corrosion inhibitor with a dominant cathodic inhibitor for mild steel in aqueous chloride solution, *J. Taiwan Inst. Chem. Engineers*, 2018, vol. 91, p. 556.
 21. van der Veen, I. and de Boer, J., Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis, *Chemosphere*, 2012, vol. 88, p. 1119.
 22. Lacasse, M.-Ch., Poulard, C., and Charette, A.B., Iodomethylzinc phosphates: Powerful reagents for the cyclopropanation of alkenes, *JACS*, 2005, vol. 127, no. 36, p. 12440.
 23. Li, B.-J., Simard, R.D., and Beauchemin, A.M., o-Phthalaldehyde catalysed hydrolysis of organophosphinic amides and other P(=O)—NH containing compounds, *Chem. Commun*, 2017, vol. 53, no. 62, p. 8667.
 24. Nifant'ev, I.E., Tavgorkin, A.N., Korchagina, S.A., Gavrilenko, I.F., Glebova, N.N., Kostitsyna, N.N., Yakovlev, V.A., Bondarenko, G.N., and Filatova, M.P., Neogium tris-diarylphosphates: Systematic study of the structure—reactivity relationship in butadiene and isoprene polymerization, *Appl. Catal. A: General*, 2014, vol. 478, p. 219.
 25. Knier, B.L., Durst, H.D., Burnside, B.A., Mackay, R.A., and Longo, F. R., Catalytic hydrolysis of phosphate esters in microemulsions, *J. Solution Chem.*, 1988, vol. 17, no. 1, p. 77.
 26. Кабачник, М.И., Захаров, Л.С., Молчанова, Г.Н., Дроздова, Т.Д., Петровский, П.В. Синтез кремнийсодержащих эфиров фосфорных кислот и изучение их термостабильности. 3. Термическая перегруппировка триорганосилилметилловых эфиров дифенилфосфорной кислоты. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1989. Т. 38. № 7. С. 1664. [Kabachnik, M.I., Zakharov, L.S., Molchanova, G.N., Drozdova, T.D., and Petrovskii, P.V., Synthesis of silicon-containing esters of phosphorus acids and study of their thermal stability. 3. Thermal rearrangement of triorganosilylmethyl esters of diphenylphosphoric acid, *Bul. AS USSR. Div. chem. sci.*, 1989, vol. 38, no. 7, p. 1527.]
 27. Epstein, W.W. and Garrossian, M., p-Methoxyphenacyl esters as photodeblockable protecting groups for phosphates, *JCS. Chem. Comm.*, 1987, no. 8, p. 532.

28. Петров, К.А., Нифантьев, Э.Е., Лысенко, Т.И. Новый синтез диалкилфосфатов. *ЖОХ*. 1961. Т. 31. № 6. С. 1709. [Petrov, K.A., Nifant'ev, E.E., Lisenko, T.I. New synthesis of dialkylphosphates, *Zh. Obshei Khimii*, 1961, vol. 31, no. 6, p. 1709.]
29. Wada, T., Ishukawa, K., and Hata, T., Nucleoside 3'-N,N-dialkylphosphonamidates: novel building blocks for oligonucleotide synthesis, *Tetrahedron Lett.*, 1990, vol. 31, p. 6363.
30. Кормачев, В.В., Федосеев, М.С. *Препаративная химия фосфора*. Пермь: Изд. УрО РАН, 1992. С. 86. [Kormachev, V.V. and Fedoseev, M.S., *Preparative chemistry of phosphorus* (in Russian), Perm: Izd. Ural division of RAS, 1992, p. 86.]
31. Арбузов, А.Е. *Избранные труды*. М.: Наука. 1976. С. 45. [Arbuzov, A.E., *Electing works* (in Russian), Moscow: Nauka, 1976, p. 45.]
32. Crutchfield, M.M., Dungan, C.H., Letcher, J.H., Mark, V., and Van Waser, J.R., ^{31}P Nuclear Magnetic Resonance. In *Topics in Phosphorus Chemistry*. Van Waser, J. R., Eds, New York, London, Sidney: Intersci. Publ., a division of J. Willey & Sons, 1963, p. 227.
33. Петров, К.А., Нифантьев, Э.Е., Гольцова, Р.А., Щеголев, А.А., Бушмин, Б.В. Синтез и переэтерификация дифенилфосфита. *ЖОХ*. 1962. Т. 32. № 11. С. 3723. [Petrov, K.A., Nifant'ev, E.E., Goltsova, R.A., Shegolev, A.A., and Bushmin, B.V., Synthesis and reetherification of diphenylphosphite, *Zh. Obshei Khimii*, 1962, vol. 32, no. 11, p. 3723.]
34. Ключев, Б.Л., Либман, Б.Я., Томилов, А.П. *Способ получения диалкилфосфорных кислот*, А.С. 601284 (СССР). 1975. [Kluev, B.L., Libman B.Ya., and Tomilov, A.P., Method of obtaining of dialkylphosphorous acids, *Pat. 601284* (USSR), 1975.]