

Органические производные трехвалентного фосфора

ХЕМО-01-17

Наумова Н. В.

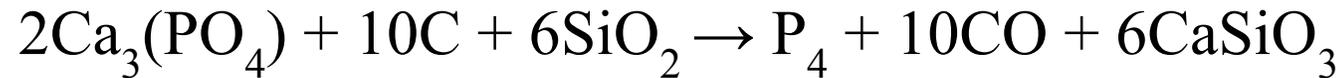
Фосфор

Фосфор расположен в V группе Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Фосфор — один из распространённых элементов земной коры: его содержание составляет 0,08—0,09 % её массы.

Важнейшими минералы:

апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl})$,

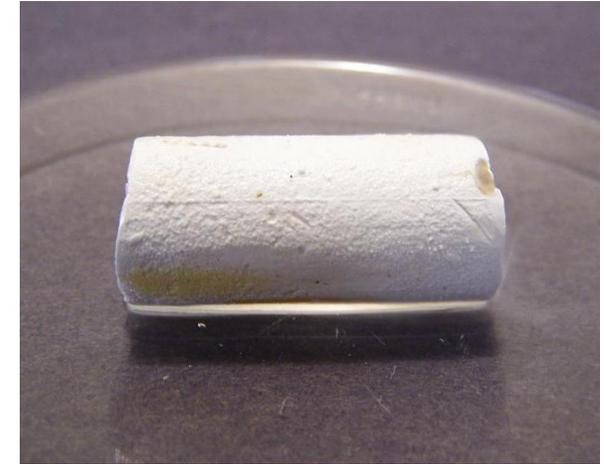
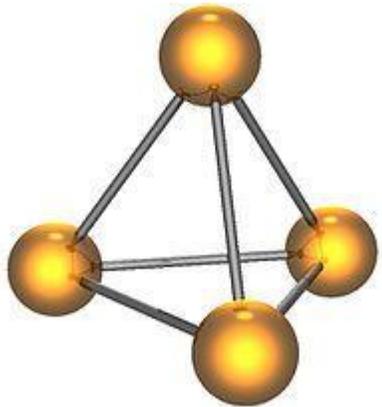
фосфотит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{CO}_3)$, и другие.



Р	15
ФОСФОР	
30,973	
$3s^2 3p^3$	5 8 2

Аллотропные модификации

Белый фосфор имеет молекулярную кристаллическую решётку, формула молекулы белого фосфора — P_4 , причём атомы расположены в вершинах тетраэдра.



Плохо растворяется в воде, но легко растворим в органических растворителях. Химически белый фосфор чрезвычайно активен. Например, он медленно окисляется кислородом воздуха уже при комнатной температуре и светится (бледно-зелёное свечение). Явление такого рода свечения вследствие химических реакций окисления называется хемилюминесценцией.

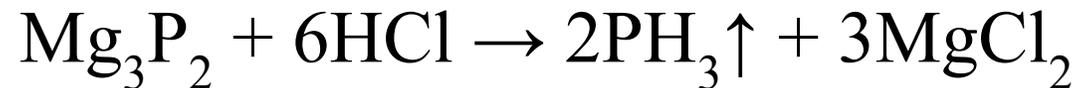
Красный фосфор — это более термодинамически стабильная модификация элементарного фосфора. Красный фосфор имеет формулу P_n и представляет собой полимер со сложной структурой. Химическая активность красного фосфора значительно ниже, чем у белого; ему присуща исключительно малая растворимость.



Красный фосфор на воздухе не самовоспламеняется, вплоть до температуры 240—250 °С (при переходе в белую форму во время возгонки), но самовоспламеняется при трении или ударе, у него полностью отсутствует явление хемилюминесценции. Нерастворим в воде, а также в бензоле, сероуглероде и других веществах, растворим в трибромиде фосфора.

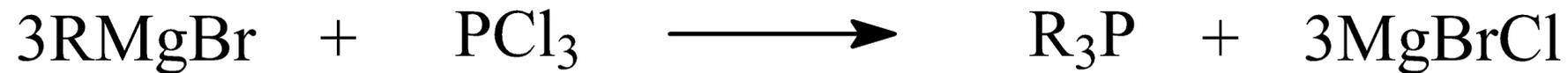
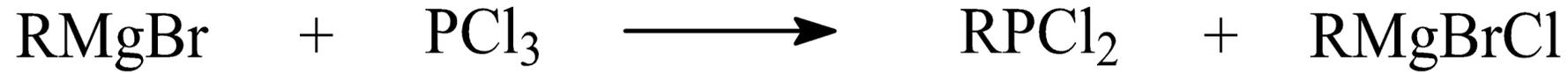
Фосфин

Фосфористый водород, или фосфин, PH_3 , - бесцветный газ с неприятным запахом, токсичен, при нагревании разлагается, на воздухе самовоспламеняется, в смеси с кислородом взрывается. Получается разложением фосфидов некоторых металлов:

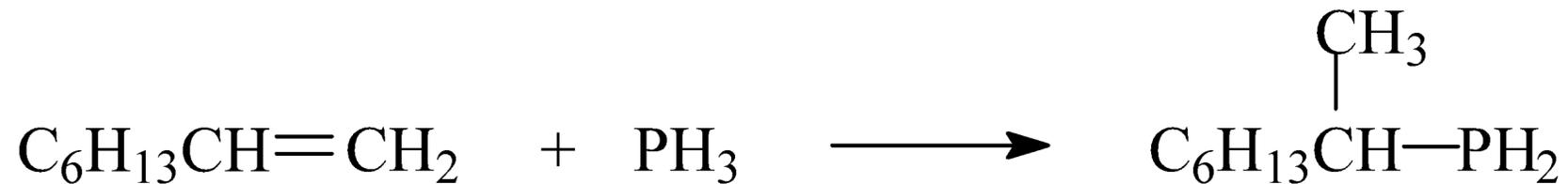


Способы получения органофосфинов

- 1) Взаимодействием металлоорганических соединений (магния, лития) и трихлорид фосфора:



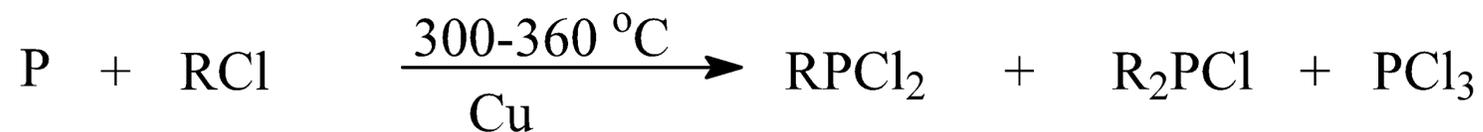
- 2) Гидридное присоединение фосфина к олефинам, например:



3) Восстановление оксидов третичных фосфинов:



4) Реакция прямого синтеза из элементного фосфора и галогеналкила в присутствии металлической меди при повышенной температуре:

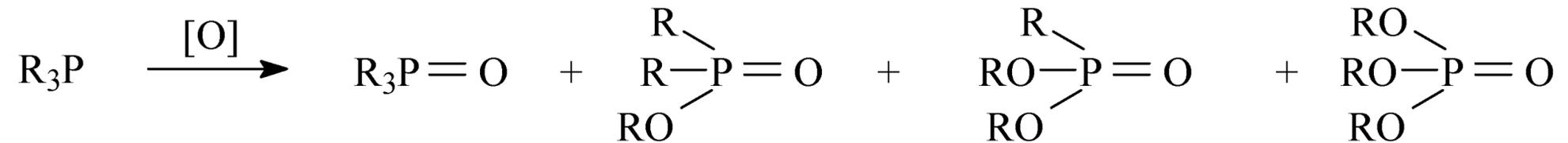


5) Фосфорлирование по типу реакции Фриделя-Крафтса – взаимодействие ароматических соединений с трихлоридом фосфора в присутствии трихлорид алюминия:



Химические свойства

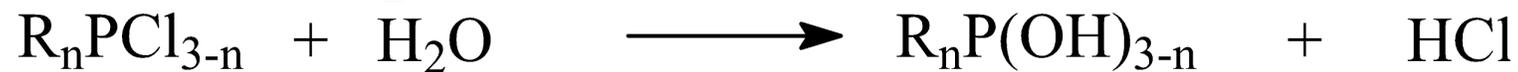
1) Регулируемый процесс окисления триорганофосфины:



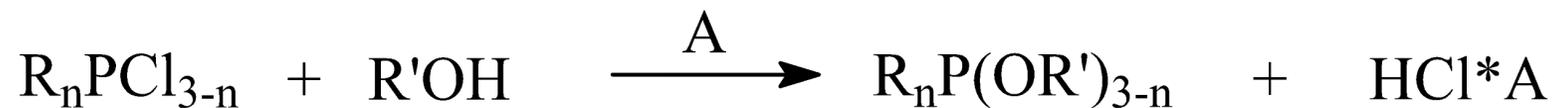
2) Образование четвертичных фосфониевых оснований:



3) Образование фосфористой $P(OH)_3$, фосфонистой $RP(OH)_2$ и фосфинистой R_2POH :



4) Образование эфиров выше перечисленных кислот:

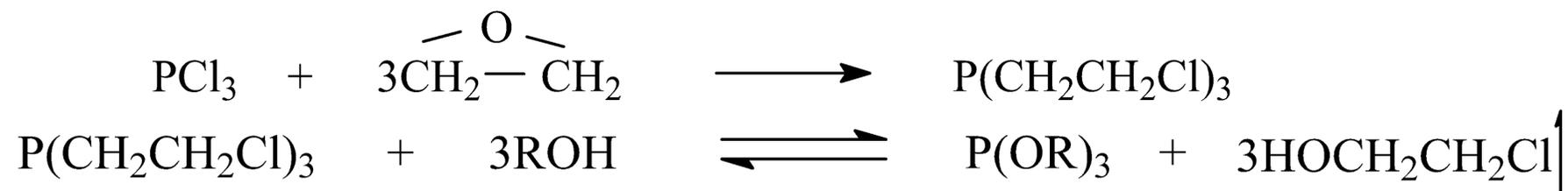


A – акцептор

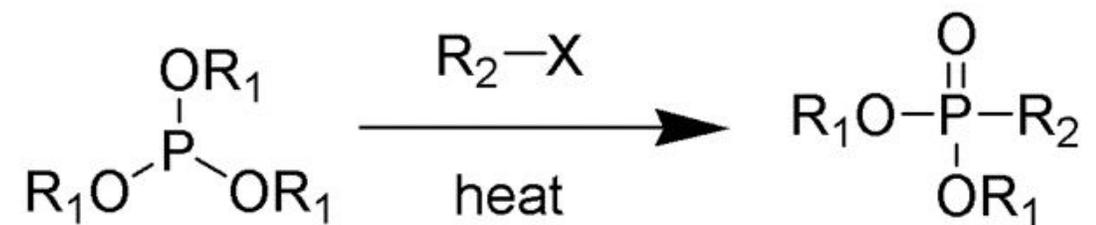
5) Фосфонистые и фосфинистые кислоты являются таутомерными:



6) Взаимодействие трихлорид фосфора с этиленоксидом с образованием три-β-хлорэтилфосфита и последующая его переэтерификация органическими спиртами:

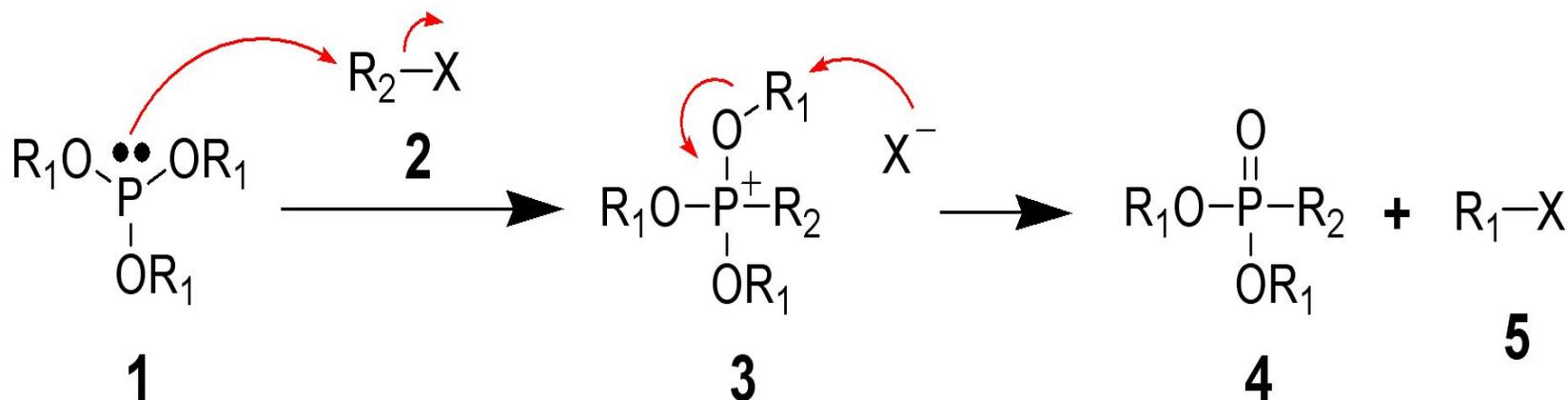


7) Реакция Арбузова — алкилирование триалкилфосфитов алкилгалогенидами с образованием диалкилфосфонатов:



Механизм реакции Арбузова

- На первой стадии происходит алкилирование по механизму S_N2 алкилгалогенидом **2** триалкилфосфита **1** с образованием триалкоксифосфониевой соли **3**. На следующей стадии происходит нуклеофильная атака галогенид-иона на электрофильный атом углерода алкоксигруппы с отщеплением алкилгалогенида **5** и образованием диалкилфосфоната **4**, эта стадия получила название перегруппировки Арбузова.



Спасибо за внимание!