

ФОСФОР

Выполнили студенты ХЕМО-01-18:

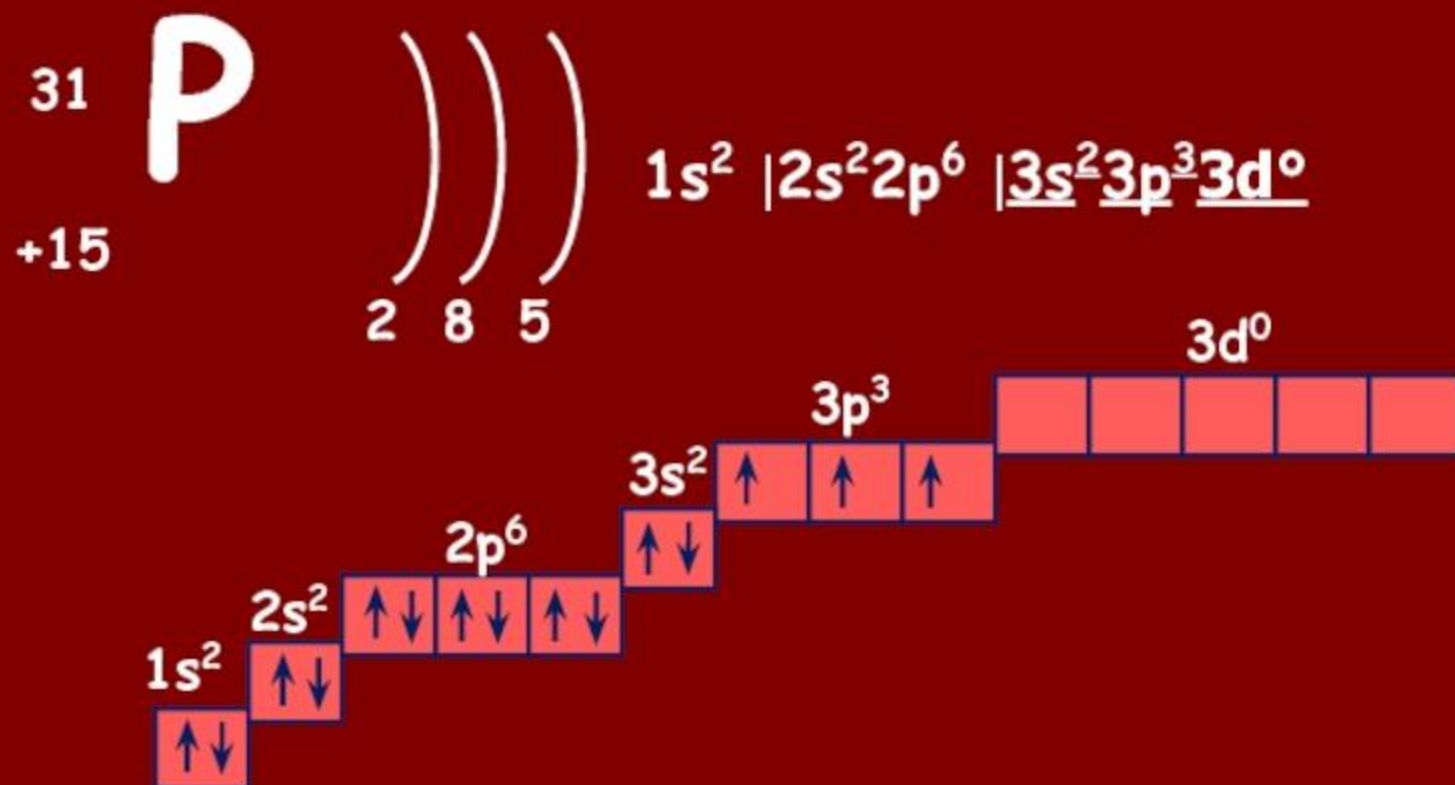
Писарева Екатерина

Кувшинов Илья

Сергеева Надежда

Епифанов Александр

Строение атома фосфора:



Степени окисления от -3 ; 0; +5; +3
Валентности - III (низшая); V (высшая).

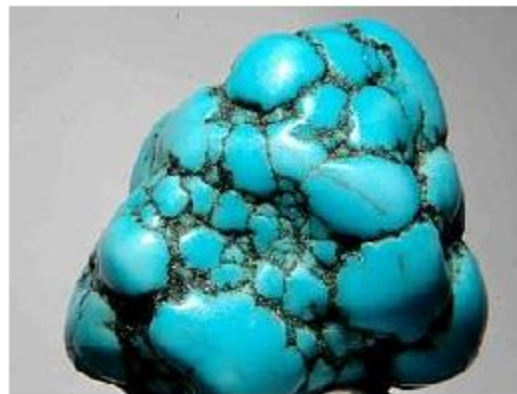
НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ



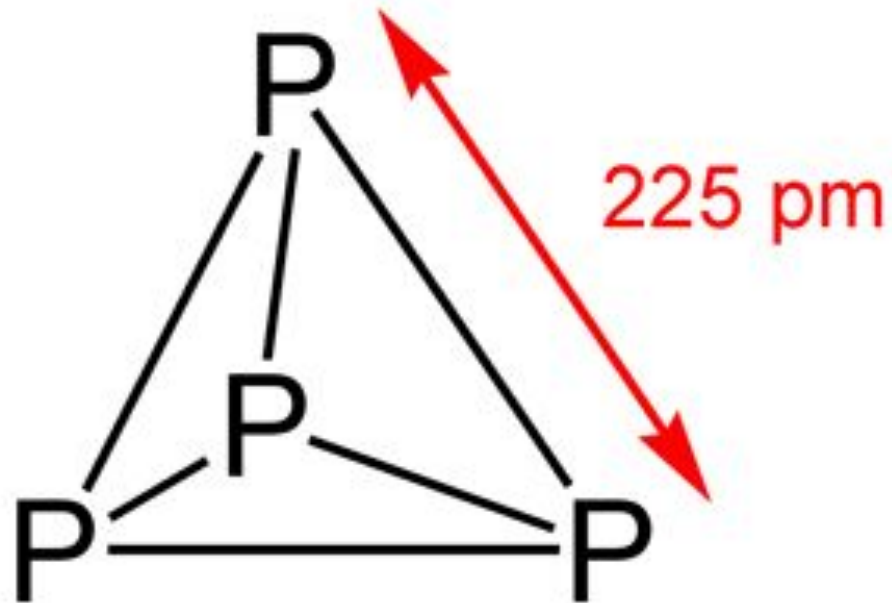
Анатит



Фосфорит



Бирюза

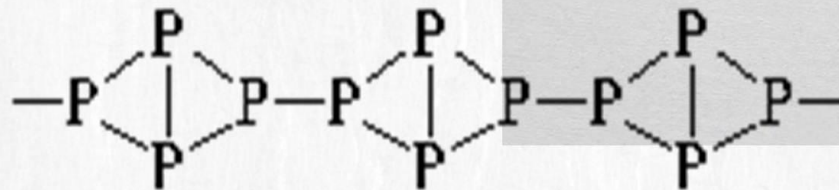
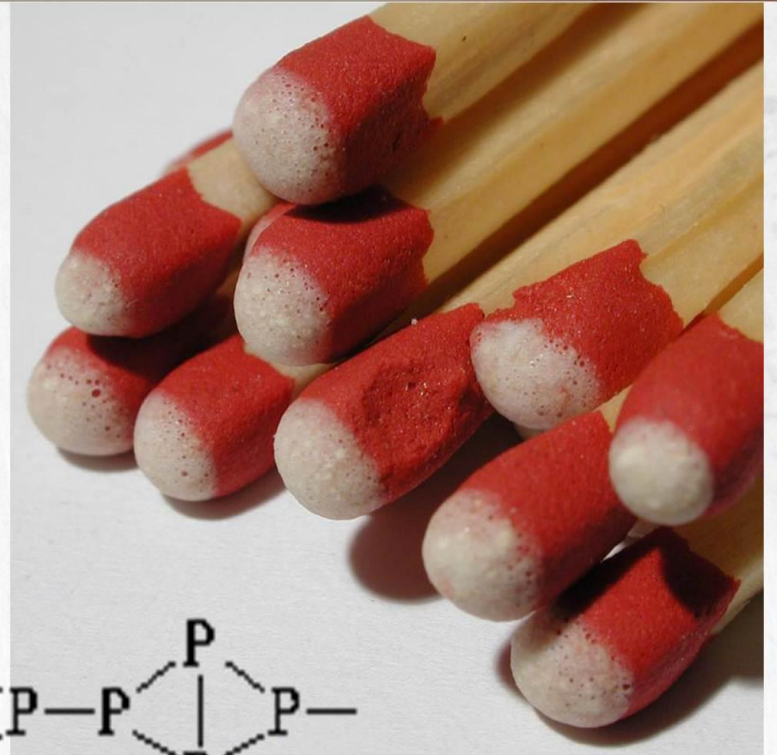


- сильный яд, даже в малых дозах действует смертельно
- в твердом состоянии получается при быстром охлаждении паров фосфора
- в чистом виде совершенно бесцветен, прозрачен, по внешнему виду похож на воск
- на холоде хрупок
- при температуре выше 15 °C – мягкий, легко режется ножом
- в воде нерастворим, но хорошо растворяется в сероуглероде – CS₂ и в органических растворителях
- легко плавится, летуч.



Красный фосфор

- имеет формулу P_n и представляет собой полимер со сложной структурой
- порошок красно-бурого цвета
- неядовит, нелетуч
- нерастворим в воде и во многих органических растворителях и сероуглероде
- не воспламеняется на воздухе и не светится в темноте
- при нагревании до $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ воспламеняется
- при сильном нагревании, без доступа воздуха, не плавясь (минуя жидкое состояние) испаряется – сублимируется.



- представляет собой чёрное вещество с металлическим блеском, жирное на ощупь и весьма похожее на графит, и с полностью отсутствующей растворимостью в воде или органических растворителях.



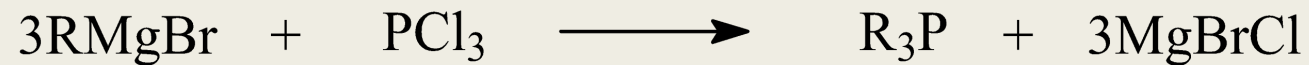
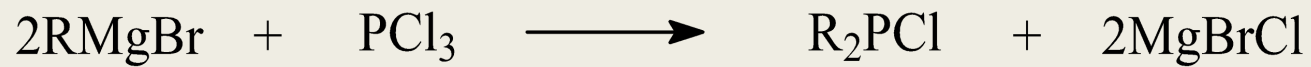
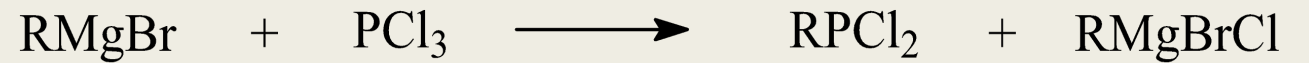
Органические производные трехвалентного фосфора

Органофосфины являются производными фосфина PH_3 , где атомы водорода замещены на органические радикалы. Фосфористый водород, или фосфин, PH_3 , - бесцветный газ с неприятным запахом, токсичен, при нагревании разлагается, на воздухе самовоспламеняется, в смеси с кислородом взрывается.

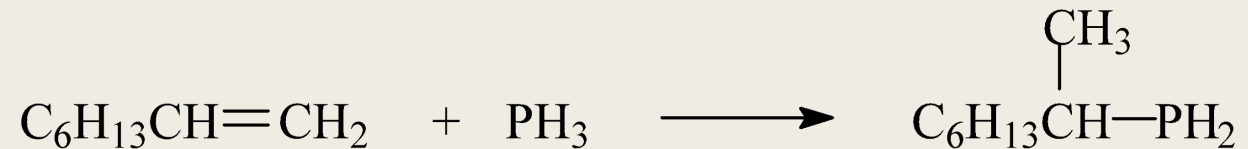


Способы получения органофосфинов

В случае неполного замещения образуются органохлорфосфины:



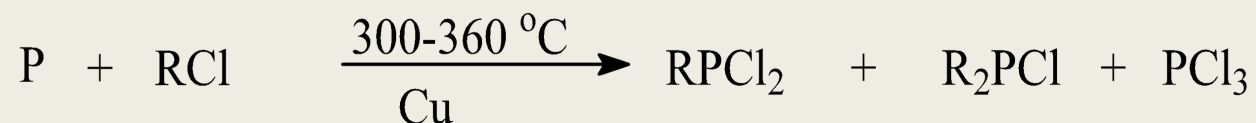
Также органофосфины можно получать по реакции гидридного присоединения фосфина к олефинам, например:



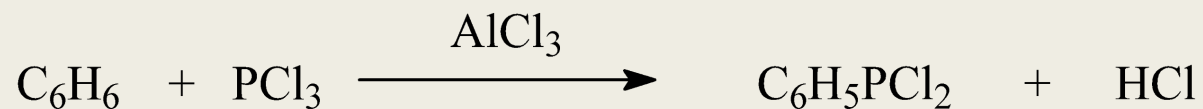
Оксиды третичных фосфинов могут быть восстановлены трихлорсиланом с получением триорганопосфинов:



Органохлорфосфины могут быть получены реакцией прямого синтеза из элементарного фосфора (красного) и галогеналкила в присутствии катализатора – металлической меди при повышенной температуре:

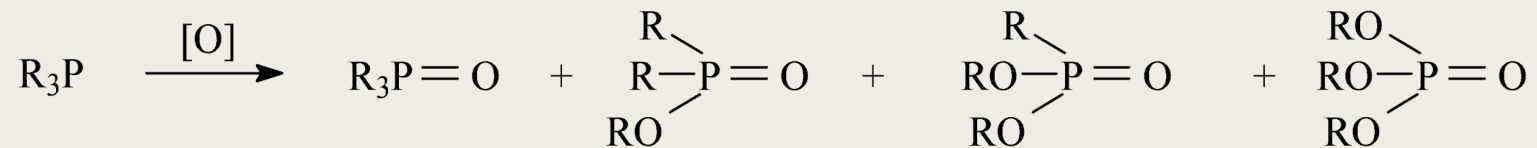


Получение органохлорфосфинов с ароматическим фенильным радикалом может быть осуществлено реакцией электрофильного замещения атома водорода бензольного кольца при взаимодействии с PCl_3 в присутствии AlCl_3 по Фриделю-Крафтсу:



Химические свойства органофосфинов

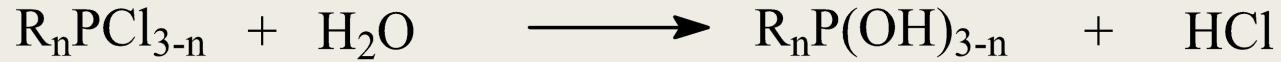
Низшие алифатические фосфины самовоспламеняются на воздухе. В условиях регулируемого процесса окисления триорганопосфины присоединяют кислород с образованием производных пятивалентного фосфора. На первом этапе образуются оксиды третичных фосфинов, их содержание составляет 50%, далее атом кислорода внедряется последовательно по связям Р-С с образованием эфиров кислот пятивалентного фосфора, причем содержание эфира диалкилфосфиновой кислоты составляет 45%, а количество эфиров алкилфосфоновой и ортофосфорной кислот суммарно составляет 5%:



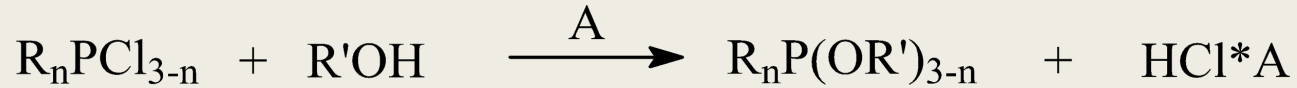
Третичные фосфины являются основаниями. При алкилировании третичных фосфинов галогеналкилами образуются соли четвертичных фосфониевых оснований, от которых легко перейти к основаниям:



Взаимодействие хлорангидридов с водой:



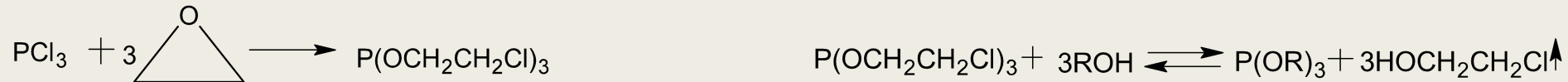
А из кислот этерификацией хлорангидридов органическими спиртами или их алкоголятов получают эфиры:



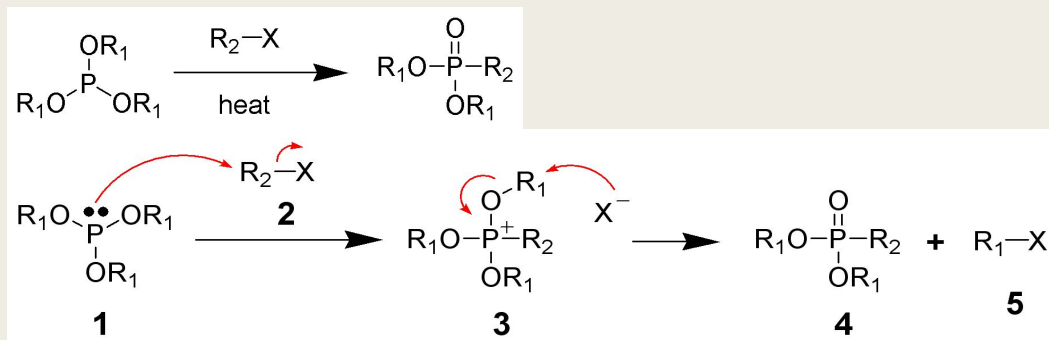
Таутомерия— явление обратимой изомерии, при которой два или более изомера легко переходят друг в друга



Образование триалкилфосфитов и этиленхлоргидрина

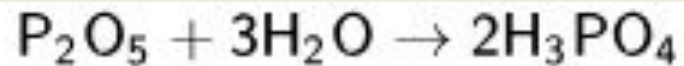
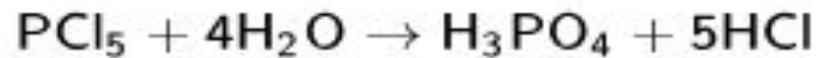
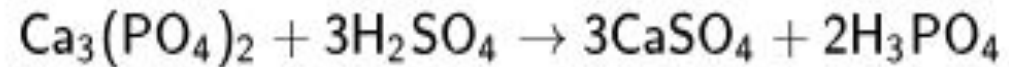


Реакция Арбузова — алкилирование триалкилфосфитов алкилгалогенидами с образованием диалкилфосфонатов



ОРТОФОСФОРНАЯ КИСЛОТА И ФОСФАТЫ

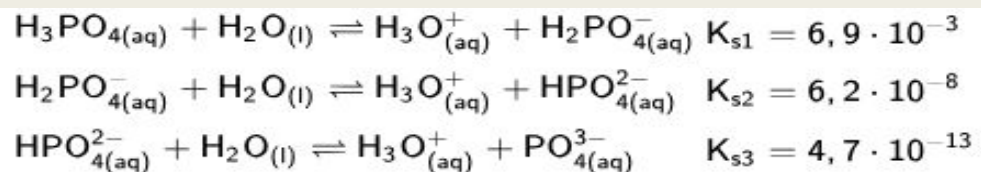
Получение



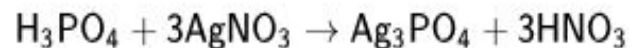
Свойства

H_3PO_4 — трёхосновная кислота средней силы. При взаимодействии с очень сильной кислотой, например, с хлорной HClO_4 , фосфорная кислота проявляет признаки амфотерности — образуются соли фосфорила, например, $[\text{P}(\text{OH})_4]\text{ClO}_4$.

В водных растворах подвергается электролитической диссоциации в три стадии с образованием катиона гидроксония. Степень диссоциации и вид зависят от pH раствора:



Отличительной реакцией ортофосфорной кислоты от других фосфорных кислот является реакция с нитратом серебра, при этом образуется жёлтый осадок:

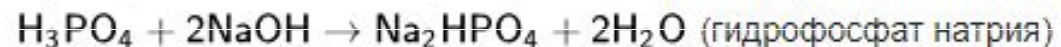
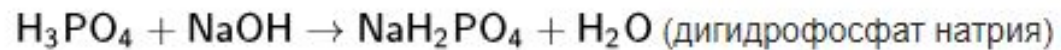


Качественной реакцией на ион H_2PO_4^- является образование ярко-жёлтого осадка молибденофосфата аммония:

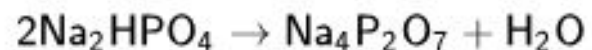
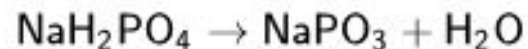


ФОСФАТЫ

Соли фосфорной кислоты называются фосфатами. Фосфорная кислота образует одно-, двух- и трехзамещенные соли



Дигидрофосфаты обычно хорошо растворимы в воде, почти все гидрофосфаты и фосфаты растворимы мало. Прокаливание солей приводит к следующим превращениям:



Применение фосфатов

- Авиационная промышленность
- Пищевая промышленность
- Сельское хозяйство
- Стоматология



ФОСФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

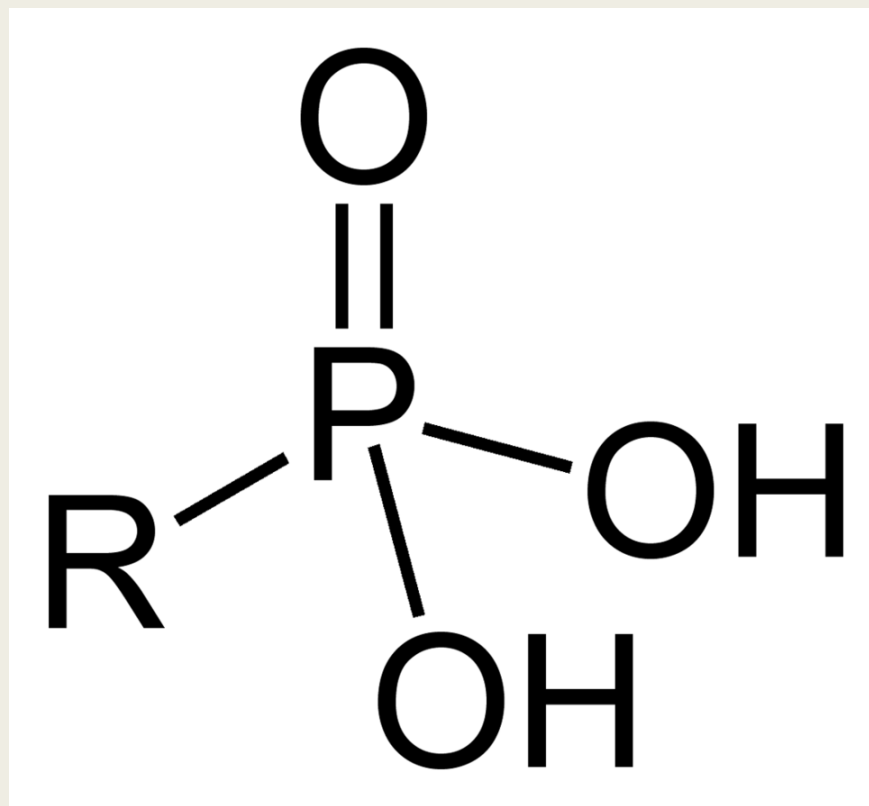
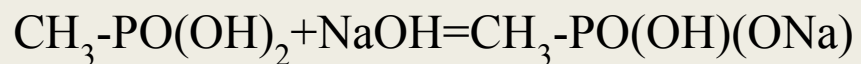
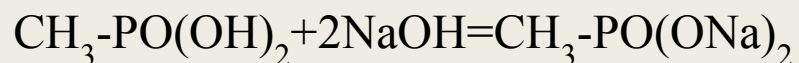
Фосфоновые кислоты — тип фосфорсодержащих органических соединений. Общая формула $R-PO(OH)_2$. Есть связь «углерод-фосфор». Являются производными фосфористой кислоты. Один из важнейших типов фосфоорганических соединений.

Получение

Получают реакцией PCl_3 с водой и нитрилами

Химические свойства:

Образование солей с основаниями



Важнейшие представители фосфоновых кислот

- Фосфонуксусная кислота $\text{HOOCCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$
- Нитрилометилеифосфоновая кислота

Получают по схеме: $\text{NH}_3 + 3\text{CH}_2\text{O} + \text{PCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{N}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]_3 + 9\text{HCl}$

- Оксиэтилидендифосфорная кислота $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})[\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]_2$

Применение

Используются в теплоэнергетике (их добавки ингибируют образование накипей и понижают жесткость воды), в нефте- и газодобыче, а также нефтепереработке (предотвращает гипсовые отложения в трубопроводах), в пищевой, парфюмерной и текстильной промышленности (добавки фосфоновых кислот ингибируют коррозию в автоклавах, входят в состав осветляющих композиций, стабилизируют вина и т. п.), при никелировании стали, как добавки к удобрениям), строительстве (замедлитель схватывания бетона и гипса). Являются основой для широкого класса боевых отравляющих веществ нервно-паралитического действия.

ФОСФИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

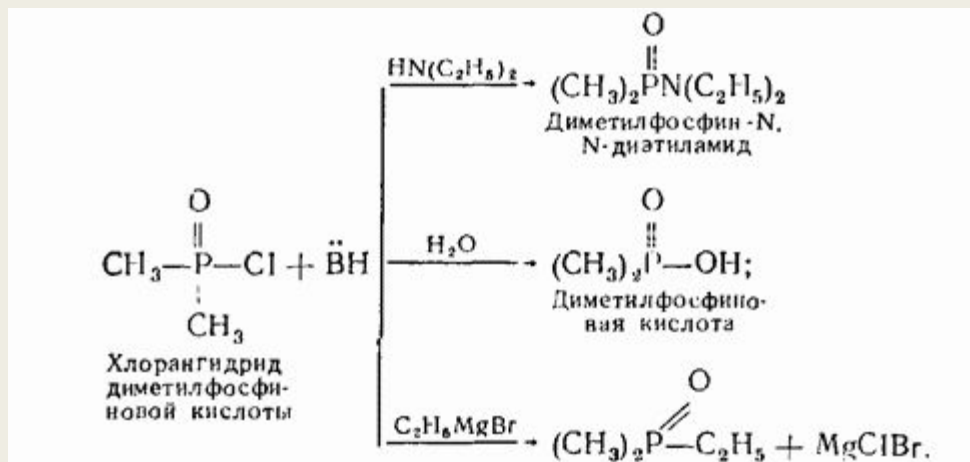
Фосфи́новые кислоты — фосфорсодержащие органические соединения общей формулы $R_2P(=O)OH$, формально являющиеся замещенными производными фосфиновой кислоты $H_2P(=O)OH$

Применение:

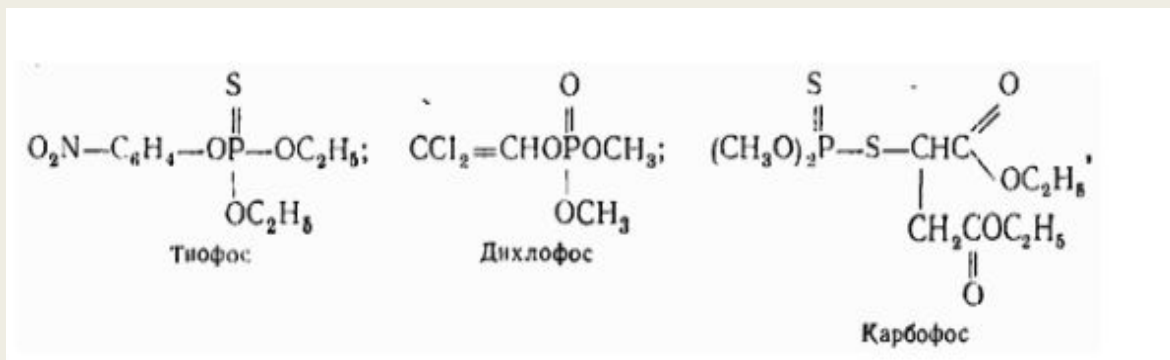
Используются в лабораторной практике и органическом синтезе.

ПРОЧИЕ СОЕДИНЕНИЯ

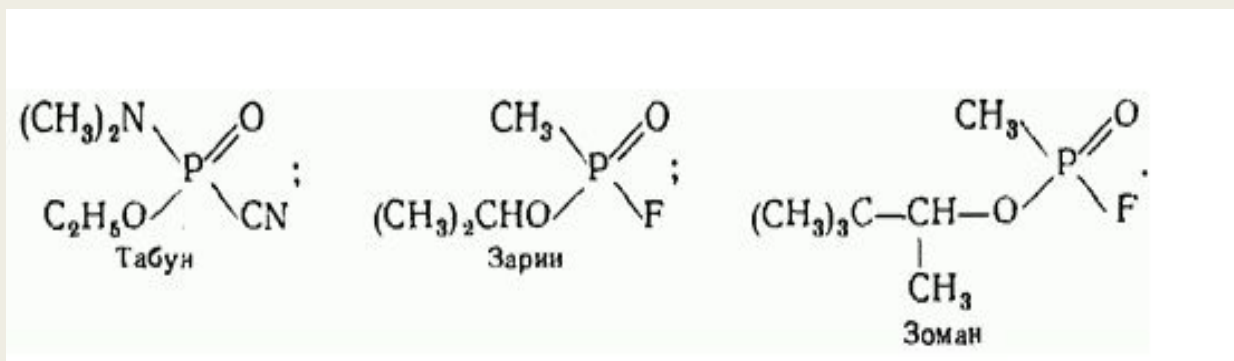
Соединения, содержащие связи $P-Cl$, $P-OR$, $P-N$ классифицируются как галогенангидриды, эфиры и амиды соответствующих кислот. Наиболее типичными реакциями соединений этого ряда являются реакции нуклеофильного замещения у атома фосфора:



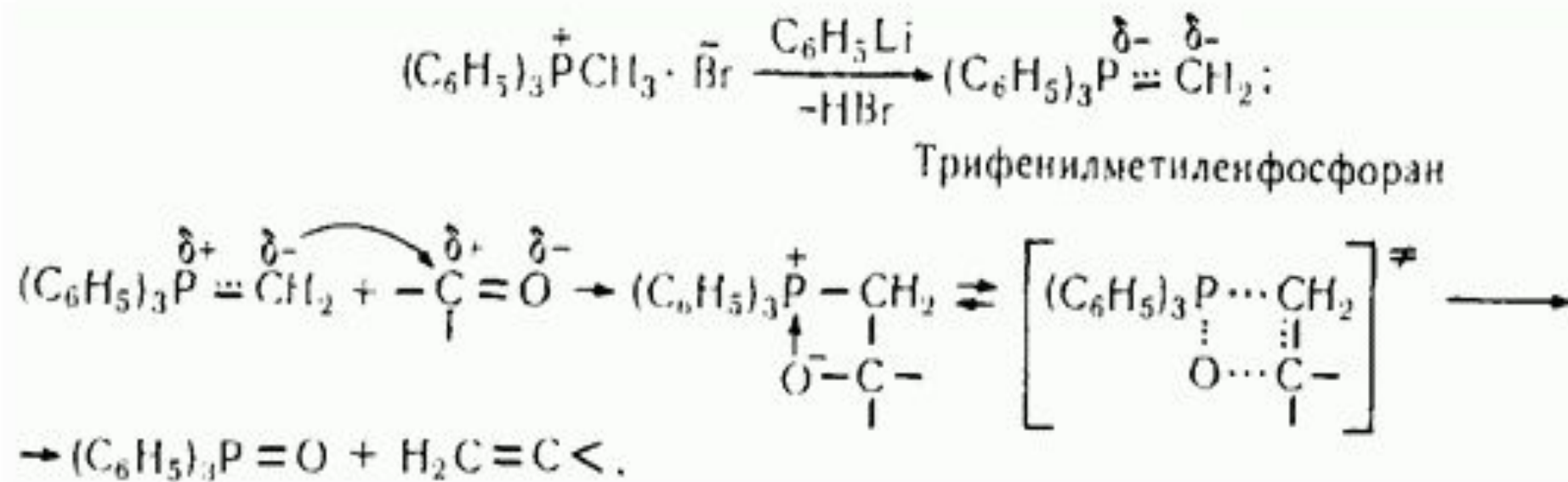
Производные фосфоновых, фосфиновых, фосфорной кислот и их серосодержащих аналогов (тиофосфоновых и тиофосфиновых кислот) применяются в качестве инсектицидов (средств борьбы с вредителями сельского хозяйства):



К типу фосфорорганических производных со смешанными функциями галогенангидридов, эфиров или амидов относятся сильнейшие боевые отравляющие вещества нервно-паралитического действия (табун, зарин, зоман):



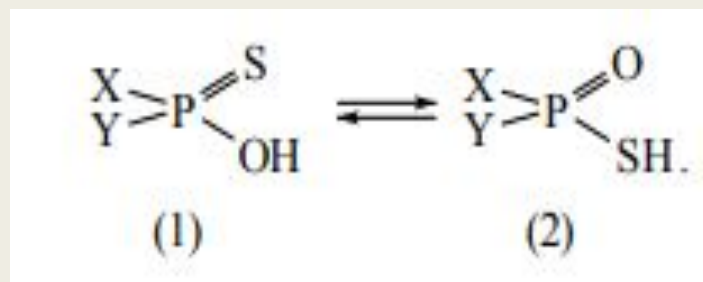
Соединения, содержащие пятиковалентный фосфор, — алкилиденфосфораны могут выступать в качестве нуклеофильных реагентов в реакциях с альдегидами и кетонами (реакция Виттига):



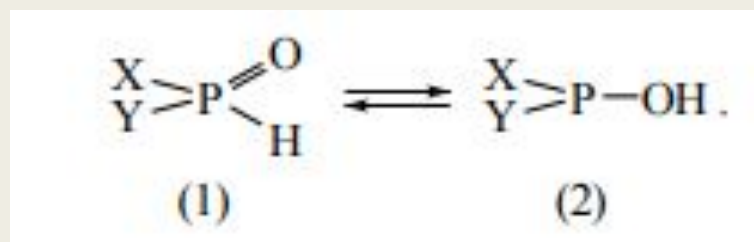
ТАУТОМЕРИЯ СОЕДИНЕНИЙ

ФОСФОРООРГАНИЧЕСКИХ (взаимные превращения)

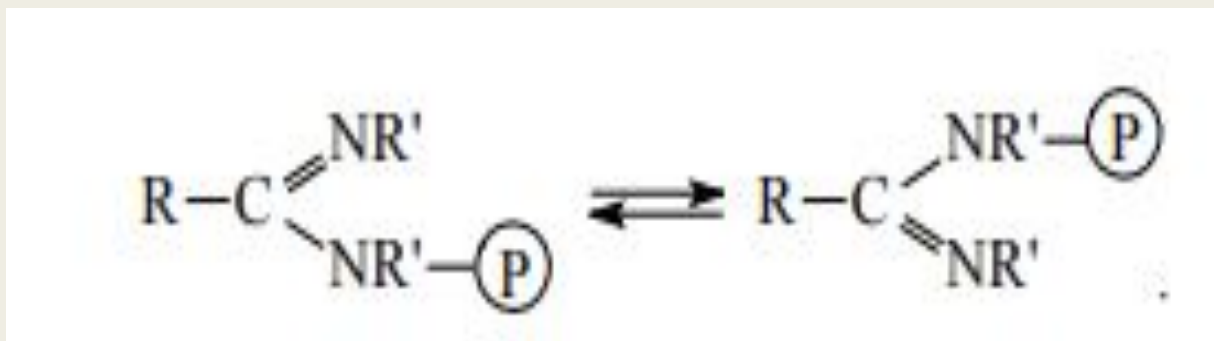
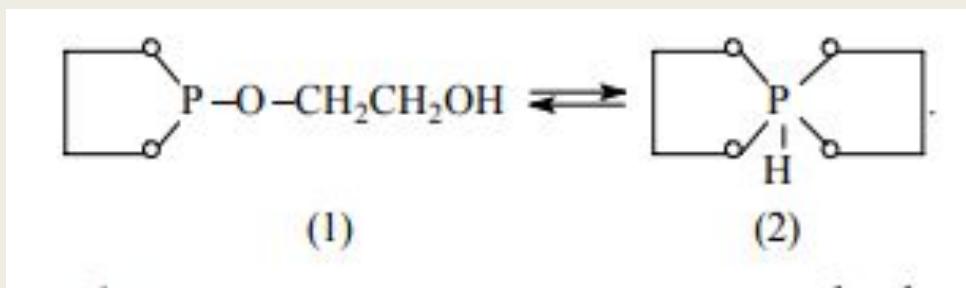
Многие фосфорорганические соединения склонны к обратимым изомеризациям. Чаще всего такие изомеризации относятся к прототропным процессам, то есть явлениям, связанным с перемещением протона. Очень интересные результаты получены при изучении тиокислот пятивалентного фосфора:



Важное значение имеет таутомерия гидрофосфорильных соединений:



Прототропные процессы могут приводить к серьезным структурным изменениям веществ. Так, β -окси-алкилфосфиты проявляют высокую склонность переходить в так называемые гидрофосфораны. Проиллюстрируем сказанное таким примером:



Фосфазены

Фосфазены - Большой интерес для полимерной химии представляют соединения фосфора с азотом, так называемые фосфазены с общей формулой $(\text{NPR}_2)_n$, где $\text{R}=\text{Hal}$ (чаще всего Cl) или органический радикал (алкильный или арильный, алкокси- или алкоксигруппа, аминогруппа и др.) Известны соединения циклической и линейной структуры способны к реакции Полимеризации с образованием высокомолекулярных полимеров, обладающих рядом ценных для практического Ипользования свойств. Исходными соединениями для получения органических производных, как правило, служат дихлорциклофосфазены. Фосфазены - бесцветные жидкости либо кристаллические вещества, растворимые в органических растворителях.

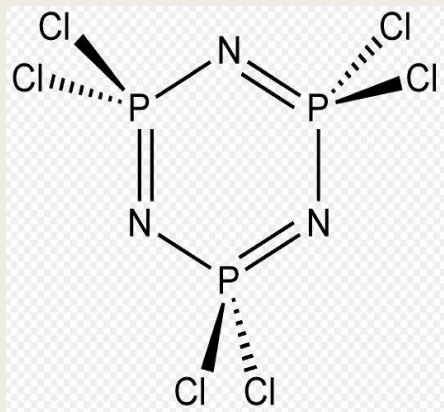


Рис 1 . Структура дихлорциклофосфазена

Получение



Схема реакции получения дихлоциклофосфазенов

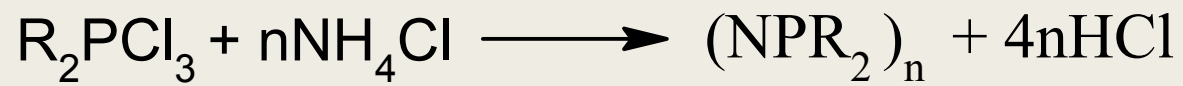
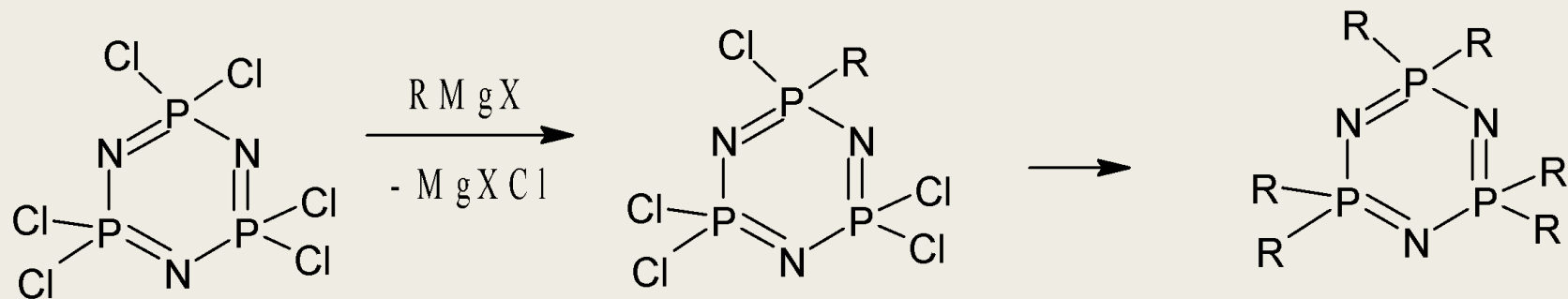
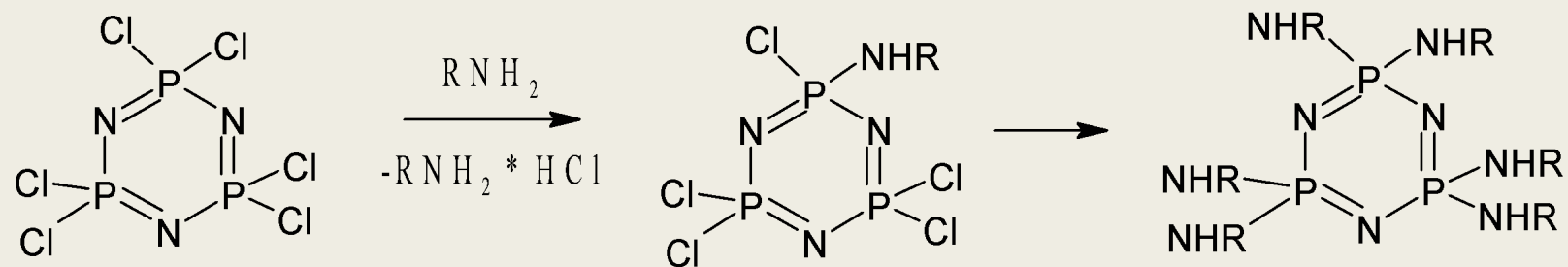
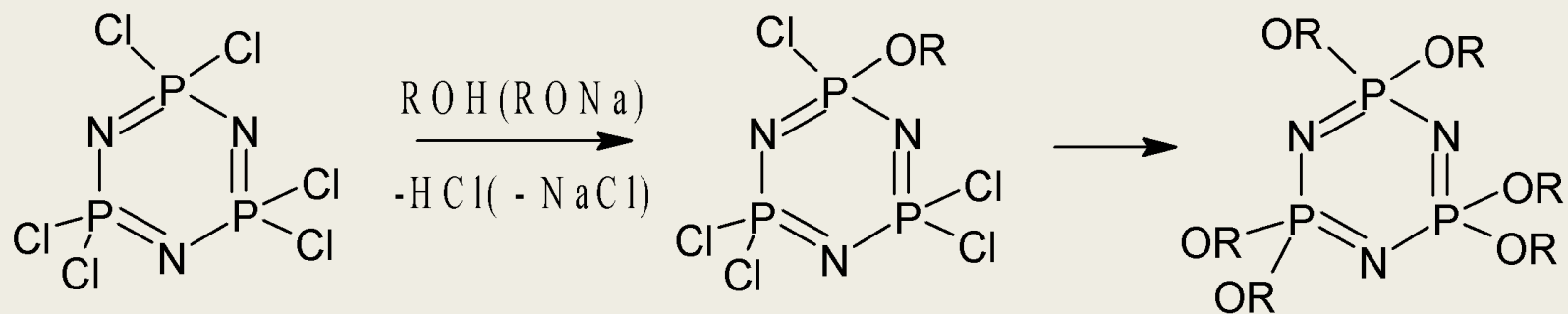
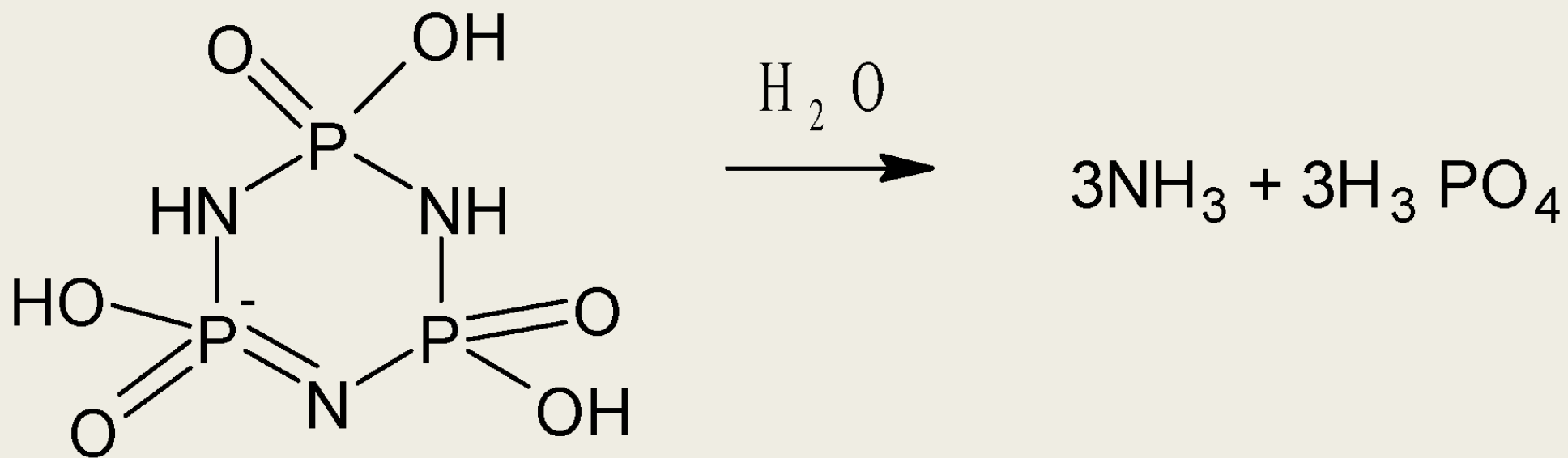
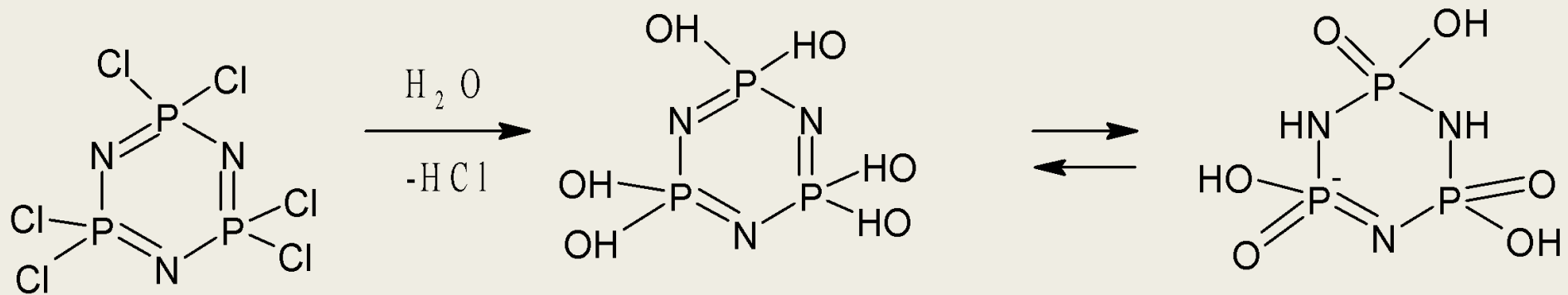
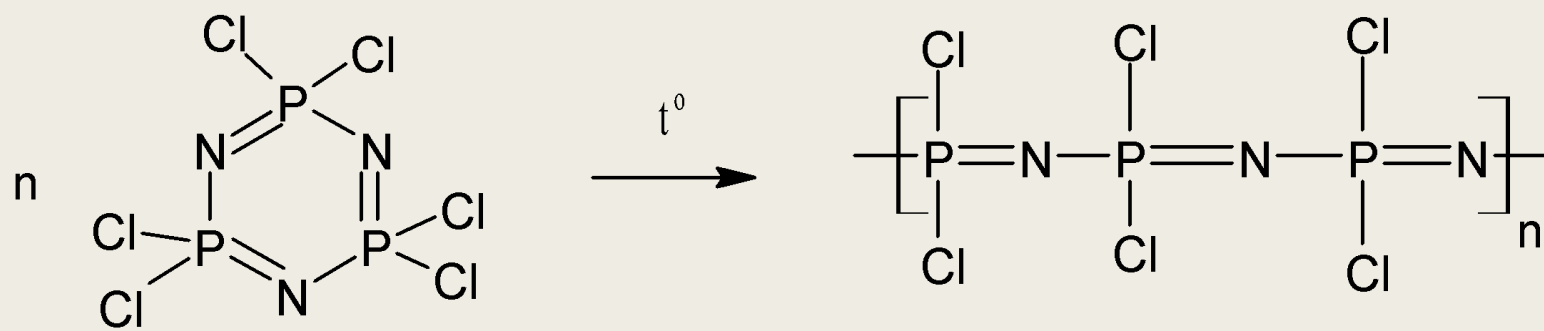


Схема реакции получения диорганциклофосфазенов

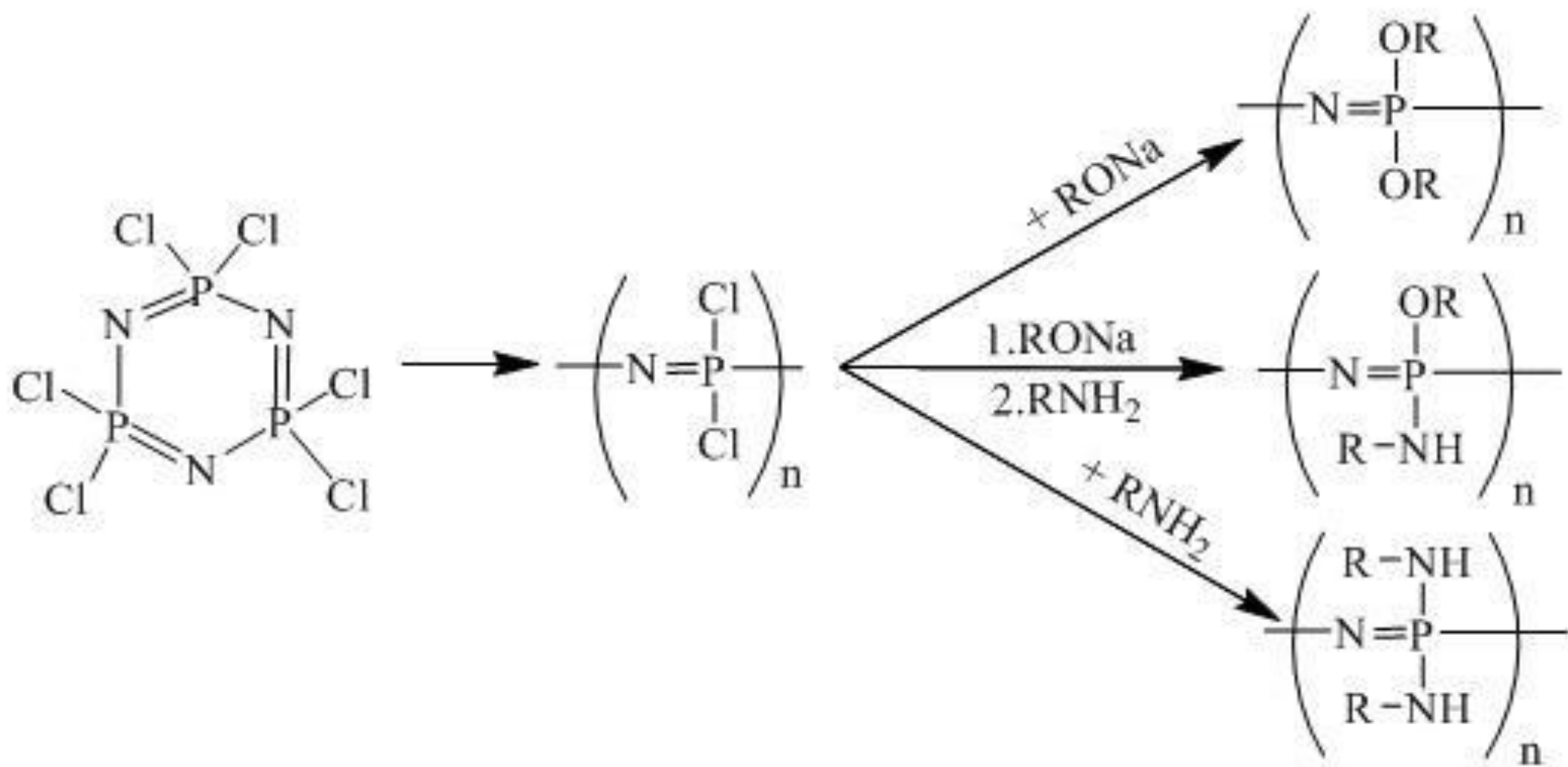
Химические свойства







Полифосфазены биомедицинского назначения синтезируют путем молекулярного замещения полидихлорофосфазена, получаемого, в свою очередь, из хлорофосфазенов, в частности гексахлорциклотрифосфазена .



Синтез полифосфазенов

Гетерополифосфазены $[\text{—N=P(R}_2\text{)—X—}]$, получают поликонденсацией хлорфосфазенов с полифункциональными фенолами и аминами (наиб. важны полифосфазены на основе двухатомных фенолов). Представляют собой фосфорсодержащие аналоги фенольных и аминоальдегидных смол. Используют такие полифосфазены как связующие для пластиков, обладающих повышенной огне- и термостойкостью, как пленкообразователи для лакокрасочных материалов и клеев.



Спасибо за внимание!