

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Химический институт им. А.М. Бутлерова

А.В. Ильин, С.Р. Романов

ОСОБЕННОСТИ НОМЕНКЛАТУРЫ
И ИМЕННЫЕ РЕАКЦИИ
ФОСФОРОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Казань
2023

УДК 547.1
ББК 24.2
И46

Печатается по решению учебно-методической комиссии Химического института им. А.М. Бутлерова КФУ (Протокол № 5 от 15.12.2022)

Заседания кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений (Протокол № 6 от 3.11.2022)

Научный редактор
д.х.н., профессор

Р.А. Черкасов

Рецензенты
д.х.н., профессор
д.х.н., в.н.с.

Стойков И.И.
Газизов А.С.

Ильин А.В.

И46 Особенности номенклатуры и именные реакции фосфорорганической химии: учеб пособие / А.В. Ильин, С.Р. Романов. – Казань: Редакционно-издательский центр «Школа», 2023. – 93 с.

ISBN 978-5-00162-745-6

УДК 547.1
ББК 24.2

ISBN 978-5-00162-745-6

© Ильин А.В., 2023
© Романов С.Р., 2023

Содержание

1.	Общие сведения о фосфорорганической химии. История фосфорорганической химии.....	5
1.1	Общие сведения.....	5
1.2	Краткое введение к настоящему учебному пособию.	7
2.	Номенклатура фосфорорганических соединений.....	9
2.1	Соединения $\sigma 1\lambda 3$	10
2.2	Соединения $\sigma 2\lambda 3$	12
2.3	Соединения $\sigma 3\lambda 3$	15
2.4	Соединения фосфония	24
2.5	Соединения $\sigma 4\lambda 5$	27
2.5.1	Производные кислот.....	27
2.5.2	Фосфиналкилены	29
2.6	Соединения $\sigma 5\lambda 5$	32
2.7	Соединения $\sigma 6\lambda 5$	34
2.8	Гетероциклические соединения фосфора.	37
2.9	Серосодержащие фосфорорганические соединения.	40
3.	Именные реакции в фосфорорганической химии.	44
3.1	Реакция Михаэлиса-Беккера	44
3.2	Реакция Арбузова (Перегруппировка Арбузова).....	46
3.2.1	Неклассические реакции Арбузова.....	48
3.3	Реакция Перкова.....	48
3.4	Реакция Хирао	50
3.5	Реакция Камая.....	52

3.6	Реакция Пудовика (иминная и C=C версии).....	54
3.7	Реакция Абрамова	56
3.8	Реакция Кабачника-Филлдса.....	57
3.9	Реакция Виттига	59
3.10	Реакция Хорнера-Вадсворта-Эммонса.....	61
3.11	Реакция Пищимуки	63
3.12	Реакция Годда-Атертона	65
3.13	Реакция Аппеля	66
3.14	Реакция Штаудингера.....	66
3.15	Реакция Клея-Киннера-Перрена	67
3.16	Реакция Михальского	68
4.	Получение фосфорорганических соединений.....	69
4.1	Получение соединений $\sigma 1\lambda 3$	69
4.2	Получение соединений $\sigma 2\lambda 3$	70
4.3	Получение соединений фосфора $\sigma 3\lambda 3$	71
4.4	Получение фосфониевых производных	80
4.5	Получение соединений фосфора $\sigma 5\lambda 5$	82
4.6	Получение соединений фосфора $\sigma 6\lambda 5$	83
4.7	Способы получения некоторых гетероциклических соединений фосфора.	84
4.8	Основные методы получения тиопроизводных	85
5.	Задачи	87
6.	Ответы к заданиям.....	89
7.	Список литературных источников	92

Светлой памяти наших учителей, открывших нам увлекательный мир Фосфорорганической химии, Владимира Ивановича Галкина и Черкасова Рафаэля Асхатовича

1. Общие сведения о фосфорорганической химии. История фосфорорганической химии.

1.1 Общие сведения

Химия фосфорорганических соединений – одна из наиболее развитых областей химии элементоорганических соединений. Значительный прогресс в области изучения фосфорорганических соединений произошел в XX веке. Непосредственное участие в становлении химии этого класса соединений приняли ученые нашей страны. Так на территории СССР действовало 4 основных центра изучения химии фосфора: Казань, Москва, Ленинград (Санкт-Петербург), Киев. Огромный вклад в химию фосфорорганических соединений был внесен учеными из ВУЗов города Казани. В первую очередь стоит отметить работы основоположника химии фосфорорганических соединений Александра Ерменингельдовича Арбузова (1877-1968), который в 1905 защитил диссертацию «О строении фосфористой кислоты и её производных», чем начал плеяду интереснейших работ в этой области. Имена Арбузова и многих его учеников золотыми буквами вписаны в историю фосфорорганической химии. Еще одним основоположником химии фосфорорганических соединений в мировой науке является Август Михаэлис (1846-1916), создавший свою школу химиков-фосфороргаников в Германии.

С чем связан был такой бурный рост в химии фосфорорганических соединений в XX веке? Чтобы ответить на этот вопрос, стоит рассмотреть несколько возможных вариантов. Конечно же, следует вспомнить, что в природе существуют всего 6 элементов, которые мы привыкли относить к элементам органогенам: углерод, водород, кислород, азот, сера и фосфор, и именно фосфор не входит в “каноны” классической органической химии.

Однако, как выяснилось при изучении его соединений, введение фосфора различной координации в органические молекулы того или иного класса во много раз увеличивает число получаемых соединений, что оказывается возможным благодаря наличию большего числа валентных и координационных состояний атома фосфора.

Фосфатные производные широко распространены среди участников метаболических процессов в биологических системах. В связи с чем, в рамках биомиметического подхода, можно было бы получать синтетические аналоги данных соединений с заданными свойствами. Например, фосфатные производные содержат эфирные P-O-C связи, легко подвергаемые гидролизу, но стоит лишь получить их аналоги фосфонаты и фосфинаты, содержащие связи P-C, и они в тех же условиях остаются стабильными. Проявляемая фосфорорганическими соединениями биологическая активность нашла свое применение в синтезе лекарственных препаратов (средства для лечения заболеваний костной ткани, противораковые, противовирусные и бактерицидные средства) и средств защиты растений (инсектициды, фунгициды, гербициды и регуляторы роста растений). Еще одной областью применения фосфорорганических соединений является создание экстрагентов, катионитов, лигандов в металлокомплексном катализе. Кроме того, фосфорорганические соединения используются как пластификаторы, антиоксиданты и другие добавки к полимерам и смазочным материалам. Промышленное значение фосфорорганических соединений также связано и с еще одной их замечательной особенностью - возможностью использования в качестве антипиренов (ретардантов горения), отличительной особенностью которых является то, что они препятствуют как первоначальному возгоранию, так и дальнейшему горению и распространению пламени. Вероятнее всего, это реализуется за счет создания на поверхности горения пленки из полифосфорных кислот, которая препятствует доступу кислорода воздуха к горючему материалу. Исключительно важное значение имеют фосфорорганические соединения и в органическом синтезе. Они выступают как

прекурсоры во множестве органических превращений, а также могут сами являться катализаторами этих превращений. Например, широко известно использование третичных фосфинов в качестве катализаторов различных органических реакций, что позволяет избежать применения тяжелых металлов и дорогостоящих соединений.

1.2 Краткое введение к настоящему учебному пособию.

В настоящее время существует довольно большое количество научного материала, посвященного фосфорорганической химии. Однако в основном эти источники интересны уже подготовленному читателю, поскольку посвящены вопросам получения, строения и применения фосфорорганических соединений, то есть подразумевается, что читатель уже ознакомлен с азами фосфорорганической химии. К сожалению, практически во всех изданиях довольно кратко обсуждается номенклатура фосфорорганических производных, однако это одно из основополагающих знаний для быстрого понимания дальнейшего материала по химии органических соединений фосфора. Именно номенклатуре различных классов фосфорорганических соединений и будет посвящена основная часть данного пособия. Кроме того, во второй части будет кратко рассмотрен ряд именных реакций фосфорорганической химии.

Данное учебное пособие предназначено для студентов 4 и 5 курса, начинающих изучать химию фосфорорганических соединений, а также осваивающих курсы «Теоретические основы органической и элементоорганической химии», «Химия элементоорганических соединений» и «Металлоорганические соединения в промышленном и тонком синтезе», «Химическая технология элементоорганических соединений».

Краткая история открытий в фосфорорганической химии

1820 г.- Открытие реакции этерификации спиртов фосфорными кислотами.

1846 г. - Синтез фосфинов. Французский химик Луи Жак Тенар, пропуская хлористый метил или нагревая йодистый метил над фосфористым кальцием, получил смесь первичного, вторичного и третичного метилфосфина, однако, ввиду их самовоспламеняемости он не исследовал эти соединения.

1854 г. – Раильтон получил эфиры фосфористой кислоты, действуя спиртами на PCl_3 , в этом же году Гофманом было начато изучение триэтилфосфина.

1861 г. Пебаль получил триэтилфосфиноксид, а Кариусом были получены тиофосфорные эфиры.

1866-1882гг. – Получены различные производные хлорфосфинов и хлорангидриды замещенных фосфорных кислот.

1903 и 1915 гг. – Синтез производных фосфорной, фосфиновой и тиофосфорной кислот, работы Михаэлиса, реакция Михаэлиса–Беккера.

1906 г. – Синтез эфиров фосфорной кислоты был опубликован А.Е. Арбузовым, реакция Арбузова.

1930-е гг. – работы германского химика Герхарда Шрадера, синтезирован О-этилдиэтиламиноцианофосфат, более известный как табун.

1938 г. – Получен О-изопропилметилфторфосфонат - зарин .

1944 г. – Рихард Кун синтезировал пинаколовый эфир метилфторфосфоновой кислоты – зоман и раскрыл механизм поражающего действия фосфорорганических отравляющих веществ.

1946 г. – Реакция Камая.

1947 г. –Реакция Пудовика.

1947 г. – Реакция Абрамова.

1952 г. - Реакции Кабачника-Филдса.

1961 г. – Получение фосфаэтина.

2. Номенклатура фосфорорганических соединений.

Прежде чем переходить к изучению химических свойств фосфорорганических соединений, нужно разобраться в их названиях, поскольку грамотно названные вещества дадут возможность Вам понять его строение, еще не видя формулы соединения, а Вашему собеседнику оценить уровень вашего понимания темы.

Стоит отметить, что фосфорорганическая химия значительно расширяет ряд названий соединений, однако, если следовать простейшим законам логики и знаниям особенностей номенклатуры таких соединений, составление их наименований не составит труда.

Перейдем непосредственно к изучению номенклатуры фосфорорганических соединений. Для фосфорорганических соединений, чаще всего используют три вида номенклатуры:

1. Заместительная номенклатура:

MePH_2 – метилфосфин, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ – трифенилфосфиноксид.

2. Аддитивная номенклатура

3. Заменительная номенклатура (для соединений фосфора с низкой координацией).

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-PH-CH}_2\text{-CH}_3$ – фосфапентан

$t\text{-Bu-C}\equiv\text{P}$ – 3,3-диметилфосфабутин.

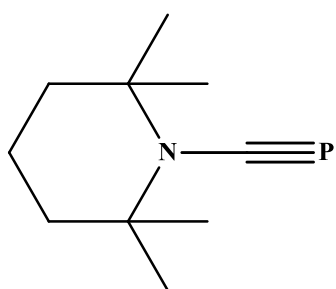
Для того чтобы более подробно рассмотреть номенклатуру органических соединений фосфора, стоит провести их систематизацию. Деление всего разнообразия фосфорорганических соединений легче всего провести по числу координированных с атомом фосфора заместителей (σ), а также по валентному состоянию (λ), именно такой классификации мы будем придерживаться в этом учебном пособии.

2.1 Соединения $\sigma 1\lambda 3$

В соответствии с предложенной классификацией первыми из рассматриваемых соединений будут: $\sigma 1\lambda 3$ – соединения трехвалентного однокоординированного фосфора, то есть фосфор в этих соединениях имеет лишь одну тройную связь с заместителем.

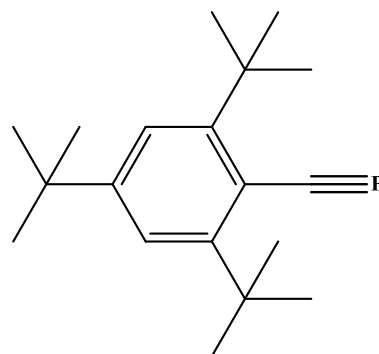
Общая формула таких соединений: $R-C\equiv P$. Название у данного класса соединений - фосфаалкины (phosphaalkynes, или название согласно правилам ИЮПАК: alkylidynephosphanes). Стоит отметить, что получены в стабильном виде эти соединения были относительно недавно. В них атом фосфора связан только с одним атомом углерода тройной связью, что предопределяет их высокую реакционную способность. Для стабилизации данных соединений в их структуру вносят объемные заместители.

Для более детального понимания, приведем несколько наглядных примеров данных соединений с названиями, что немаловажно, методики синтеза данных структур можно найти в книге «Препаративная химия фосфора» авторы Кормачев В.В., Федосеев М.С.¹



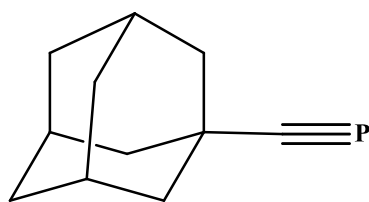
2,2,6,6-

Тетраметилпиперидинофосфаэтин



(2,4,6-Тристетбутилфенил)-1-

фосфаэтин

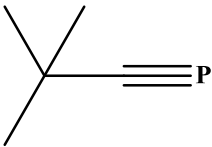
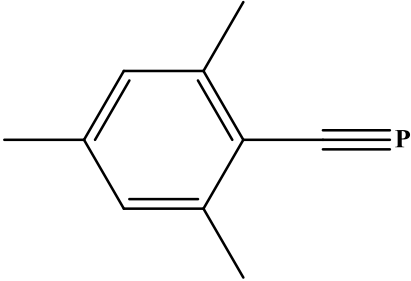
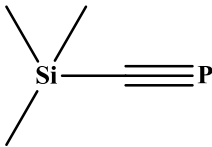
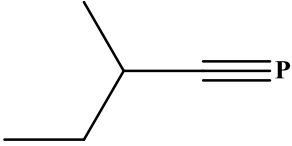
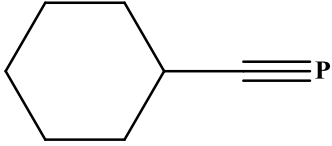
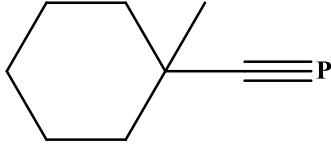


Адамант-1-илфосфаэтин

Данные примеры хорошо иллюстрируют общность номенклатуры в органической и фосфорорганической химии, разберем более подробно первый пример. Первоначально, указываются цифрами положения заместителей в пиперидиновом цикле: 2,2,6,6 (не забываем, что под цифрой 1 в данном гетероцикле будет атом азота). Далее указываем количество – тетра (у нас 4 одинаковых заместителя) и название самих заместителей – метил. Теперь переходим к гетероциклическому фрагменту на котором они находятся – пиперидино, а далее наш фосфорорганический фрагмент – фосфаэтин.

Для лучшего усвоения пройденного материала можете потренироваться в названии соединений (ответы с названиями будут даны в конце данной книги):

Задание 2.1.1.

2.2 Соединения $\sigma 2\lambda 3$

Следующим классом органических соединений фосфора будут соединения $\sigma 2\lambda 3$ - соединения трехвалентного двухкоординированного фосфора.

Если рассматривать получение таких соединений, то можно упомянуть синтез 2,4,6-трифенилфосфабензола, первые сведения о котором получены в 1966 году. Общее число соединений 2-х координированного трехвалентного фосфора в настоящий момент довольно велико, для понимания их названий составим таблицу, где также будем отмечать год выхода основных работ по их получению.

Год	Тип соединения	Название
1973	$\text{RN}=\text{P}-\text{NR}'_2$	амид имидофосфенистой кислоты
1976	$\begin{array}{c} \text{Y} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{P}-\text{X} \\ \diagup \\ \text{Z} \end{array}$	фосфаалкен
1981	$\text{RP}=\text{PR}$	дифосфен
1983	$\text{RN}=\text{PR}$	иминофосфин
1983	$\text{RAs}=\text{PR}$	арсиниденфосфин
1983	$\text{RSb}=\text{PR}$	стибиниденфосфин
1984	$\begin{array}{c} \text{Y} \\ \diagdown \\ \text{Si}=\text{P}-\text{X} \\ \diagup \\ \text{Z} \end{array}$	силиленфосфин
1985	$\begin{array}{c} \text{Y} \\ \diagdown \\ \text{Ge}=\text{P}-\text{X} \\ \diagup \\ \text{Z} \end{array}$	гермиленфосфин
1985	$\begin{array}{c} \text{Y} \\ \diagdown \\ \text{Sn}=\text{P}-\text{X} \\ \diagup \\ \text{Z} \end{array}$	станиленфосфин

Принципы стабилизации и устойчивости низкокоординированных соединений фосфора:

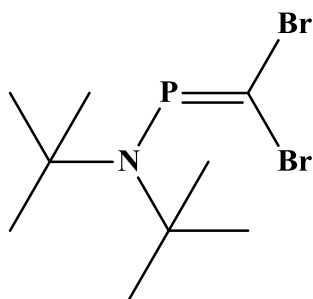
1. Стабильность соединения повышается при помещении атома фосфора в цепь сопряжения;

2. Генерация на атоме фосфора положительного заряда путем введения акцепторных заместителей.

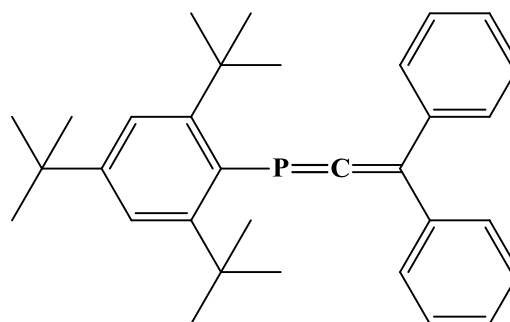
Это были принципы термодинамической стабилизации. Кинетический принцип:

3. Введение объемных заместителей к кратной связи, что создает препятствие для подхода к этой связи реагентов.

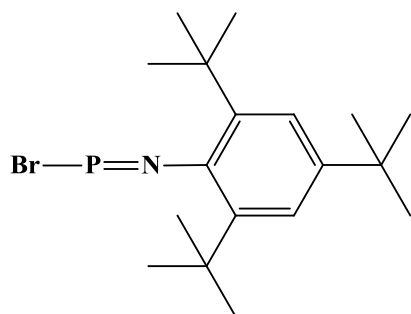
Также для наглядности приведем несколько примеров соединений с их названиями. Как можно заметить, соединения называют, как и в органической химии, учитывая при этом фосфорорганический фрагмент.



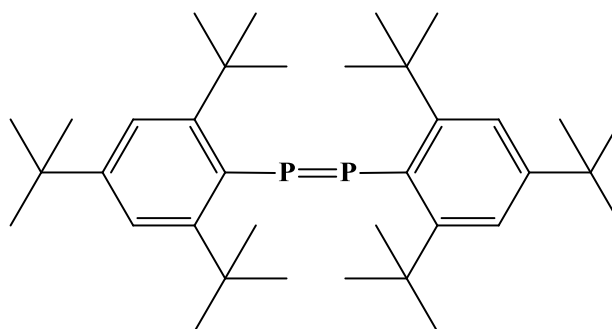
Р-ди(третбутил)-амино-С,С-
дибромфосаэтен



Р-2,4,6-три(третбутил)фенил-С,С-
дифенилфосфааллен



Р-бром-N-(2,4,6-трис-
третбутилфенил)иминофосфин



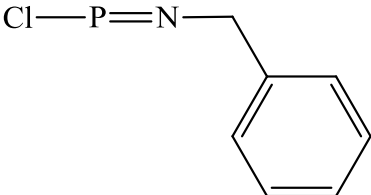
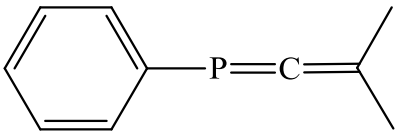
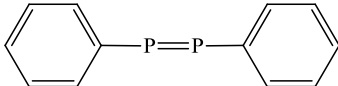
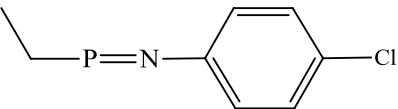
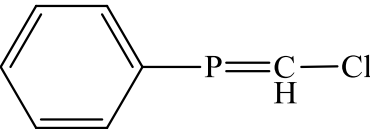
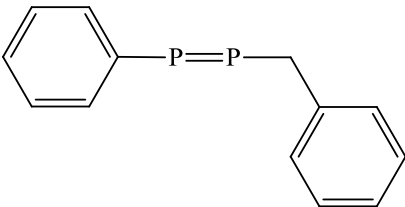
1,2-бис(2,4,6-
трис(третбутил)фенил)дифосфен

В том случае, когда последовательно буквами обозначают число, для первого слога используют букву с – бис-, трис-, тетракис- и т.д.

Стоит отметить, что во втором сверху примере соединение, которое не вошло в нашу таблицу с названиями. Это случай получения кумулированных двойных связей. Как и в классической органической химии, такие соединения будут называться алленами (2 двойные связи) с той лишь разницей, что добавляем префикс фосфа- перед алленом.

Для лучшего усвоения пройденного материала, можете потренироваться в названии соединений (ответы с названиями будут даны в конце данной книги):

Задание 2.2.1.

Это были соединения фосфора с низкой координацией. Конечно, охватить все их разнообразие мы в рамках данного пособия не смогли, однако основные данные для понимания построения названий здесь представлены.

2.3 Соединения $\sigma 3\lambda 3$

Переходим к следующим органическим производным фосфора. Это соединения трехвалентного трехкоординированного фосфора, характеризующиеся присутствием неподеленной электронной пары на атоме фосфора.

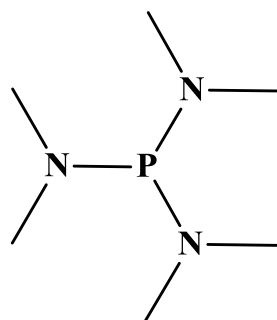
В этом случае вопрос с номенклатурой фосфорорганических соединений становится чуть сложнее, однако если выучить всего несколько правил использования суффиксов и общих названий групп, то все довольно понятно. Для более наглядного запоминания правил, в книге будет представлен этот материал в нескольких вариантах, какой вариант легче запомнить, решать Вам.

В химии фосфорорганических производных кислот, для их более простой классификации и названия введен ряд суффиксов, роль которых приведена ниже в таблице. Данная номенклатура рекомендована Союзом чистой и прикладной химии, и принята начиная с 1952 года.

суффикс:	он	ин	ит	ат *
Что означает:	В соединении одна связь фосфор-углерод (1 P-C)	В соединении две связи фосфор-углерод (2 P-C)	Соединение представлено или может быть представлено в виде таутомерной формы с трехвалентным трехкоординированным фосфором ($\sigma 3\lambda 3$)	Соединение содержит фосфор в пятивалентном четырехкоординированном состоянии с $\sigma 4\lambda 5$, и не может быть представлено в виде таутомерной формы с трехвалентным трехкоординированным фосфором

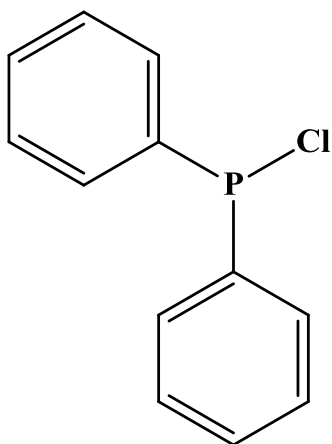
* Хотя эта часть не относится к трехвалентным трехкоординированным производным фосфора, для удобства приводим её здесь

Отдельно стоит отметить в соединениях $\sigma\lambda\lambda\lambda$ производные фосфина PR_3 . В этом случае чаще используют заместительную номенклатуру, и от вас требуется лишь понять, что перед вами производное фосфина. Для третичных фосфинов, это означает наличие 3-P-C связей, и нужно лишь в правильном порядке назвать заместители. Однако группа фосфинов не ограничивается только лишь соединениями с тремя P-C-связями, во вторичных и первичных фосфинах, соответственно одна или две связи P-C заменены на связи P-H. Необходимо отметить, что к производным фосфинов также часто относят и соединения со связями P-N, P-Hal, если в соединении при этом нет эфирных P-O-C связей. Например, гексаметилтриаминофосфин:



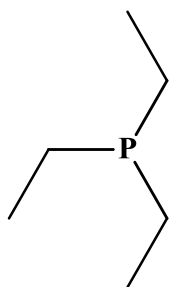
Однако в некоторых случаях можно встретить для этого же соединения название гексаметилтриаминодифосфит, что говорит о том, что это производное кислоты и в принципе также верно отражает его структуру.

Еще одним важным замечанием по поводу производных фосфинов является то, что соединения со связью P-Hal (если хотя бы одна из оставшихся связей не P-O-C), часто называют по упрощенной (иногда её называют скандинавской) номенклатуре, в соответствии с которой соединение:

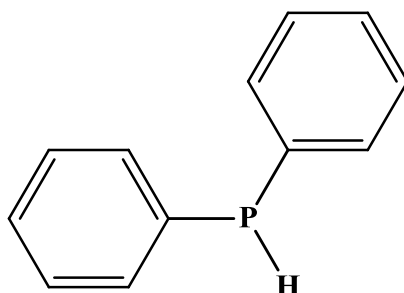


назовут просто дифенилхлорфосфином, чем хлорангидридом дифенилфосфинистой кислоты (о кислотной номенклатуре будет сказано чуть ниже).

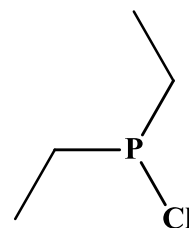
Разберем названия некоторых фосфинов на различных примерах.



триэтилфосфин



дифенилфосфин



диэтилхлорфосфин

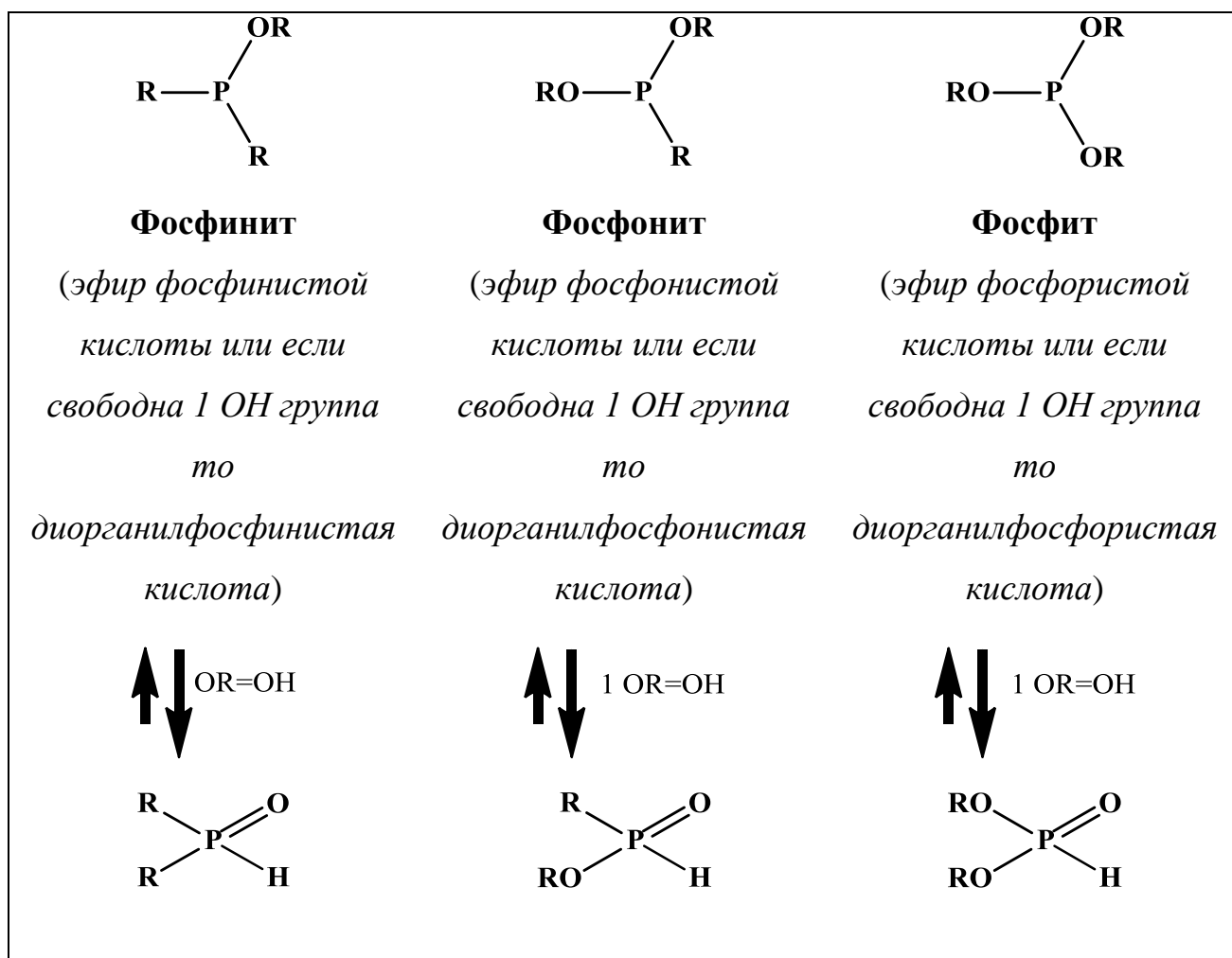
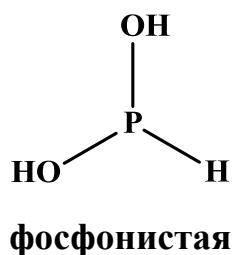
В первом случае все три заместителя одинаковые, поэтому назвать его довольно просто. Указываем количество заместителей: три-, далее называем заместитель: этил-, и далее дописываем что это фосфин.

Для лучшего усвоения пройденного материала, можете потренироваться в названии соединений (ответы с названиями будут даны в конце данной книги):

Задание 2.3.1.

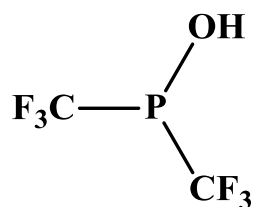
Далее переходим к производным кислот фосфора, которые названы с использованием нескольких видов номенклатуры. И для начала стоит разобрать вопрос: «О каких же кислотах идет речь?».

Для производных трехвалентного трехкоординированного фосфора предложена номенклатура, основанная на использовании трех гипотетических кислот:

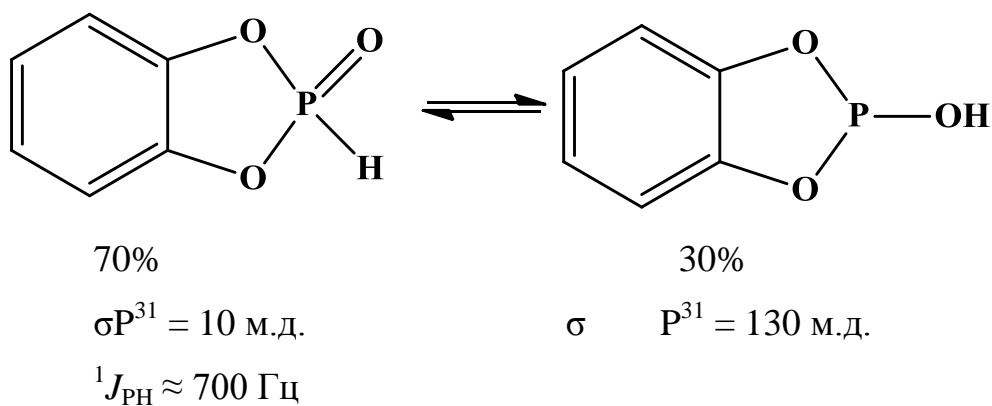


Стоит отметить, что структуры органических производных кислот с трехкоординированным атомом фосфора сохраняются только в том случае,

когда соответствующее соединение имеет все замещённые гидроксильные группы. Наличие хотя бы одной незамещённой гидроксильной группы приводит к прототропной перегруппировке с переходом атома фосфора в тетракоординированное состояние. Такие соединения носят общее название - гидрофосфорильные. Хотя преобладающее большинство гидрофосфорильных соединений (ГФС) находятся в основном в состоянии $\sigma 4\lambda 5$, есть возможность сместить это равновесие и в сторону $\sigma 3\lambda 3$. Для этого вводят сильные акцепторные заместители к атому фосфора, например, бис(трифторметил)фосфинит будет находиться исключительно в форме $\sigma 3\lambda 3$:



В некоторых случаях методами ЯМР ^{31}P спектроскопии также определяют наличие $\sigma 3\lambda 3$ формы в каком-либо соотношении с формой $\sigma 4\lambda 5$.



Теперь вернемся к обсуждению номенклатуры данных соединений, еще раз пройдем по описанному ряду:

1. Первое соединение фосфинит. Разберем почему. Все довольно просто: в соединении 2 Р-С связи - значит суффикс *ин*. Атом фосфора связан с тремя заместителями ординарными связями и в трехвалентном состоянии ($\sigma 3\lambda 3$) значит суффикс *ит*. В следующем фосфоните уже одна Р-С связь, значит, вместо суффикса *ин* ставим суффикс *он*. В следующем соединении все три

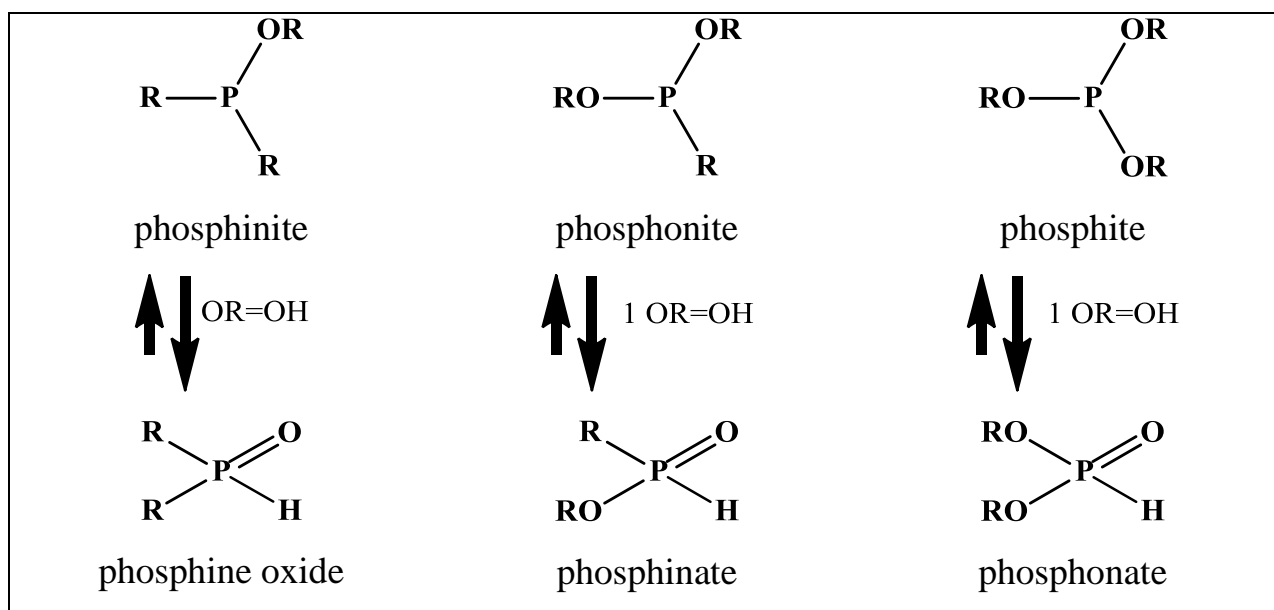
связи эфирные, значит, суффиксы *ин* и *он* не ставим. Состояние фосфора $\sigma 3\lambda 3$ как и в предыдущем случае, значит, прибавляем суффикс *ит*.

Если же переходить к кислотной номенклатуре, которая указана в скобках, то суффиксы также работают, только вместо суффикса *ит* прибавляется суффикс *ист*. Если в этом случае мы имеем дело с 3 органилфосф(ин, он, -)итами (органил - любой органический заместитель), то называем соединения как полные эфиры соответствующих кислот. Если хотя бы одна из связей Р-ОН, то как соответствующую диорганилфосф(ин, он, ор)истую кислоту.

Однако в некоторых случаях такая номенклатура становится довольно неудобной к использованию, и сейчас все больше исследователей в случае производных кислот фосфора используют сокращенные названия с суффиксом – ит.

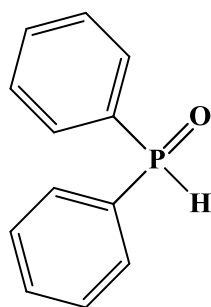
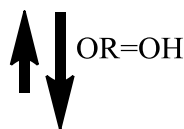
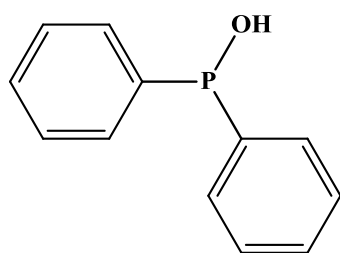
Еще одним интересным аспектом номенклатуры гидрофосфорильных соединений является то, что в случае англоязычных названий, в отличие от русского варианта, соединения называются как их основная форма. То есть если это соединение содержит фосфор $\sigma 3\lambda 3$, либо нужно подчеркнуть, что в реакции образуется $\sigma 3\lambda 3$ форма гидрофосфорильного соединения, используют в конце слова *ite*. Если же речь идет о ГФС, которое в основном находится в состоянии $\sigma 4\lambda 5$, то говорят о них как о производных пятивалентного четырехкоординированного фосфора, используют суффикс *ate*, суффиксы *он* и *ин* в этом случае обозначают количество связей Р-С + Р-Н.

То есть ГФС, которое в русском варианте будут называть фосфитом, будет иметь название *phosphonate*, фосфонит- *phosphinate*, фосфинит- *phosphine oxide*.

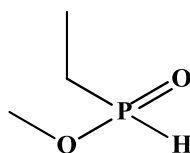
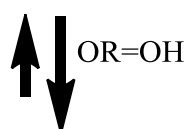
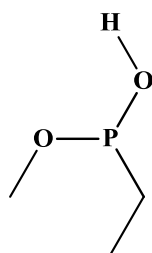


Эти данные стоит держать в уме при изучении соответствующей англоязычной литературы.

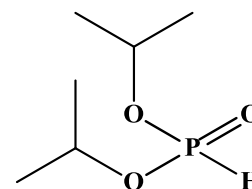
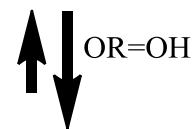
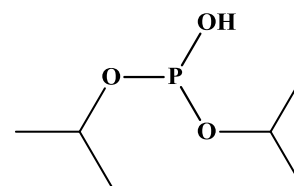
Разберем на примерах номенклатуру соединений трехвалентного трехкоординированного фосфора.



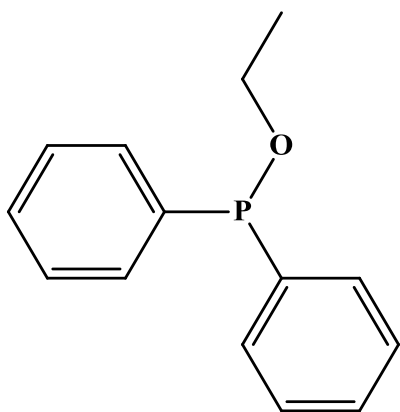
Дифенилфосфинит
(дифенилфосфинистая
кислота)



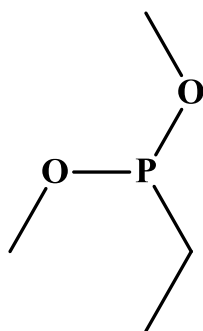
О-метилэтилфосфонит
(метилвый эфир
этилфосфонистой
кислоты)



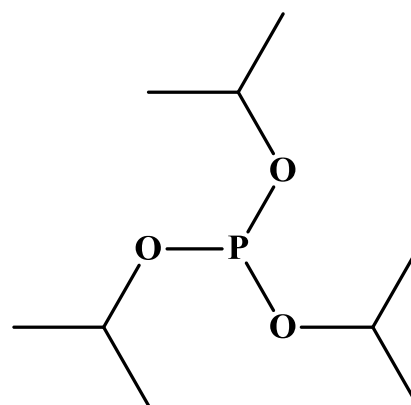
диизопропилфосфит
(диизопропилфосфористая
кислота)



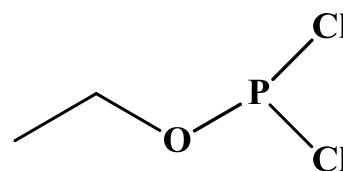
О-этилдифенилфосфинит
(этиловый эфир
дифенилфосфинистой
кислоты)



О,О-
диметилэтилфосфонит
(диметиловый эфир
этилфосфонистой
кислоты)



триизопропилфосфит
(триизопропиловый эфир
фосфористой кислоты)

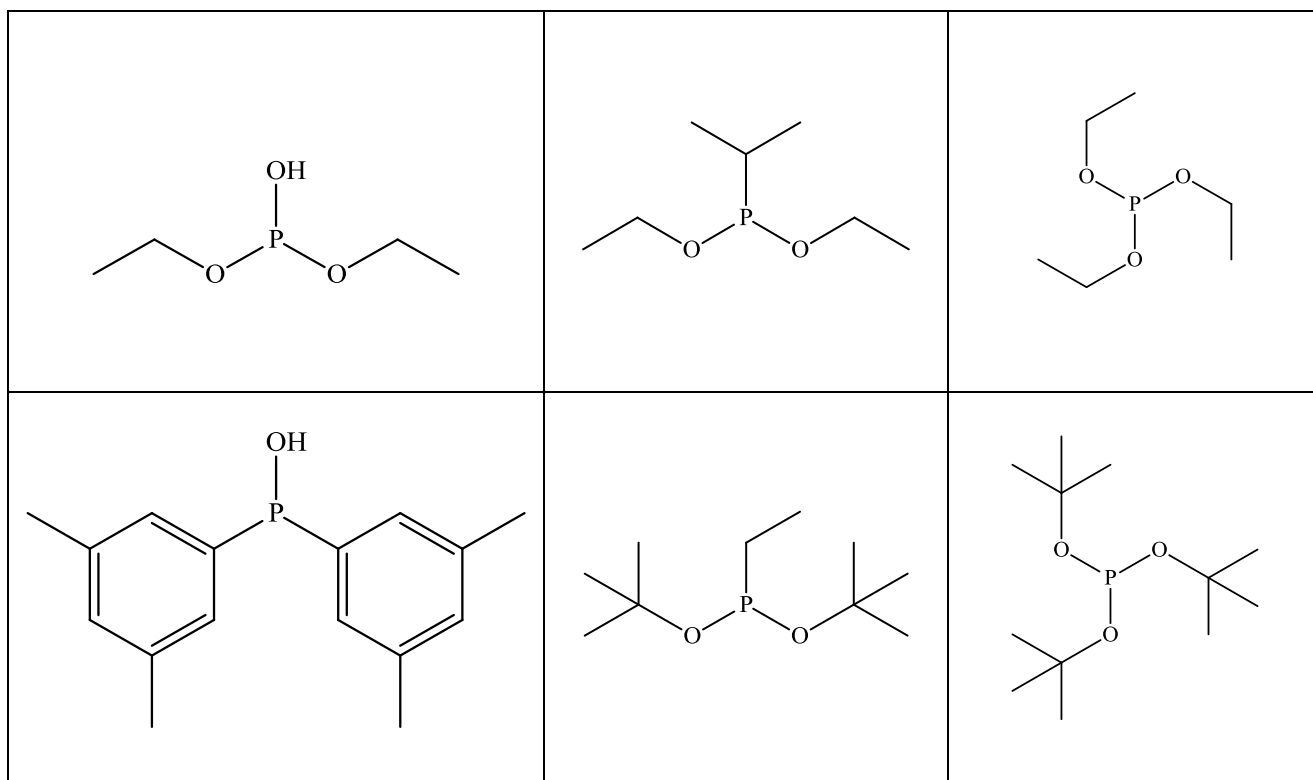


этилдихлорфосфит

В приведенных примерах использования номенклатуры нужно отметить, что количество заместителей, связанных через кислород, отмечается заглавными О перед названием заместителя. При этом если имеется три заместителя, а букв всего две, значит, только два из них связаны через кислород, а один напрямую с атомом фосфора. Если имеется три заместителя, а отмечен лишь один кислород, значит, только первый в списке связан через него, остальные напрямую с фосфором. В фосфитах индексы обычно не ставят, если все связи Р-О-С, если же есть связи через серу, азот и т.д., то данные атомы также могут быть выписаны перед заместителями.

Для лучшего усвоения пройденного материала, можете потренироваться в названии соединений (ответы с названиями будут даны в конце данной книги):

Задание 2.3.2.

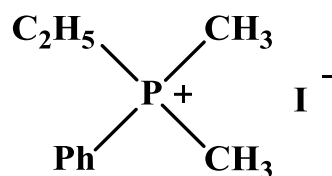
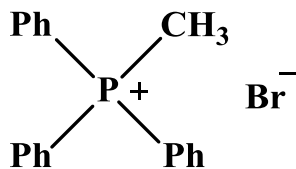
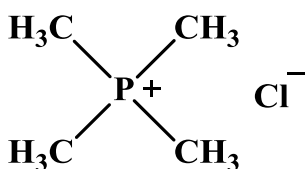


2.4 Соединения фосфония

Одним из основных классов соединений с положительно заряженным атомом фосфора являются фосфониевые соли.

Номенклатура фосфониевых солей, как правило, не вызывает трудностей. С углеводородными радикалами наиболее часто применяют рациональную номенклатуру: в названиях перечисляют радикалы, замещающие водород в ионе фосфония и добавляют соответственно окончание –фосфоний, в конце указывается анион. Если в структуре соли присутствуют различные заместители, то они называются в алфавитном порядке.

Несколько примеров с названиями:



Тетраметилфосфоний
хлорид (хлористый
тетраметилфосфоний)

Метилтрифенилфосфоний
бромид (бромистый
метилтрифенилфосфоний)

Диметилфенилэтилфосфоний
иодид (иодистый
диметилфенилэтилфосфоний)

Существует несколько систем классификаций фосфониевых соединений:

I. Можно разделить рассматриваемый класс соединений, в зависимости от природы аниона X^- на следующие основные группы:

1. Соли четвертичного фосфония – хлориды, бромиды, иодиды, сульфаты, нитраты и т.п. – например, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{CH}_3] \text{Br}^-$;
2. Гидроокиси четвертичного фосфония, где анионом будет гидроксил – $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{CH}_3]\text{OH}^-$;
3. Арокси- и алкоксипроизводные четвертичного фосфония, где $X^- = \text{RO}^-$

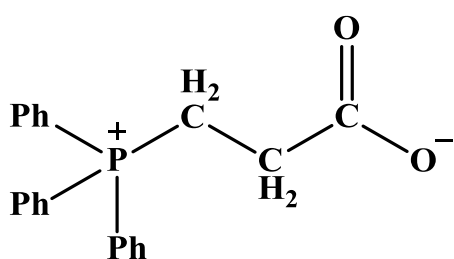
II. Органические фосфониевые соединения $[\text{R}_n\text{PH}_{4-n}]^+ X^-$ также подразделяют на первичные ($n = 1$), вторичные ($n = 2$) и т.д.

III. Отдельной группой следует рассматривать фосфабетаины, внутренние четвертичные фосфониевые соли – например $\text{R}_3\text{P}^+(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$.

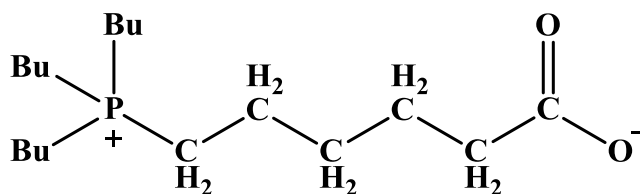
Фосфобетаины, как было отмечено выше, также относят к фосфониевым солям. Характерным отличием от обычных солей фосфония является система ковалентных связей между положительным и отрицательным зарядами.

Называть данные структуры стоит следующим образом: сначала в алфавитном порядке указывают все заместители при атоме фосфора, затем указывают заместитель, связывающий катионный и анионный центры, а в конце называют анион (например, карбоксилат, сульфат). По ИЮПАК карбоксилатным фосфобетаинам сначала дается номер атома углерода, связанный с четвертичным атомом фосфора, затем называют все радикалы при атоме фосфора, а в конце дается название углеводородной цепи с окончанием – оат.

Несколько примеров с названиями:

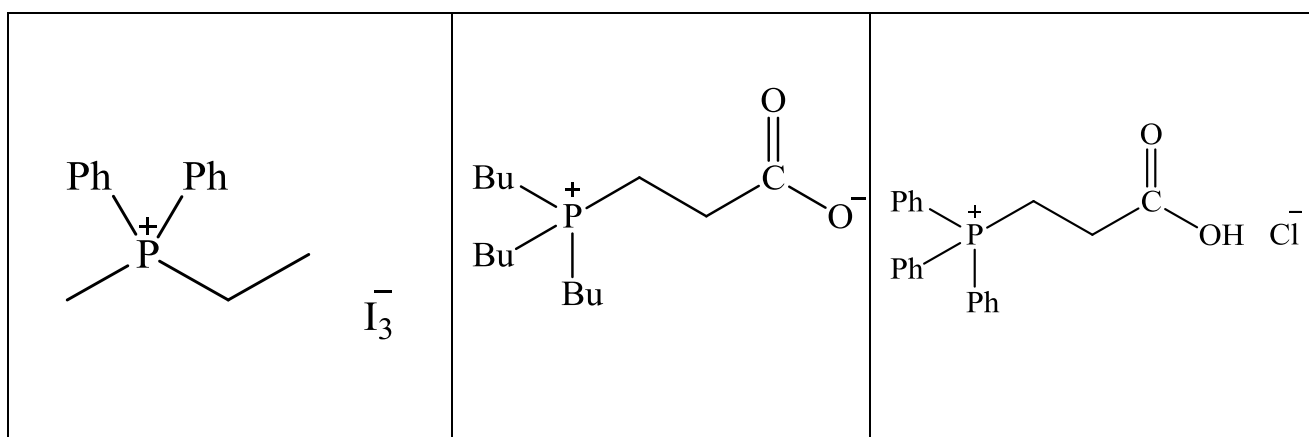


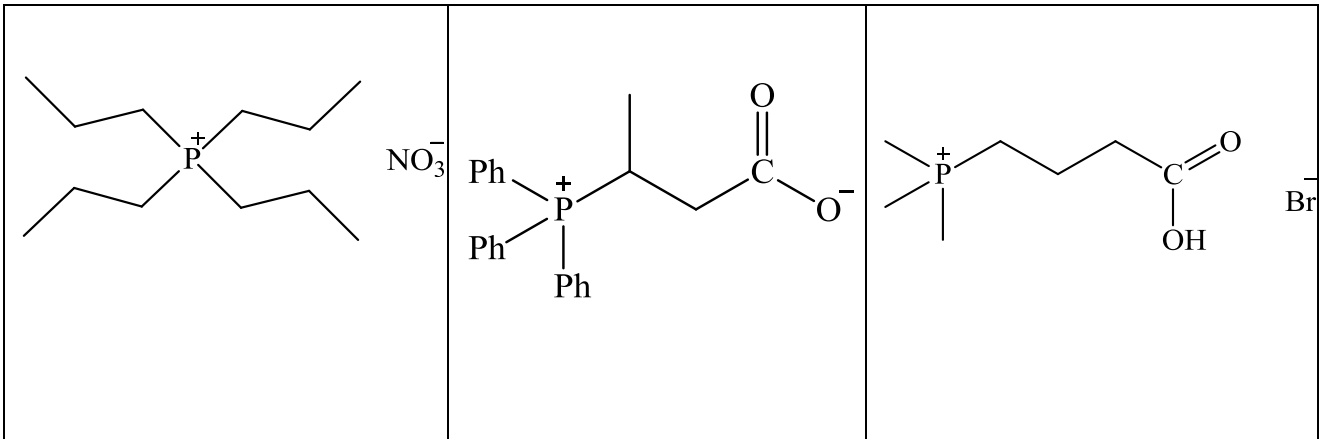
Трифенилфосфоний-этил
карбоксилат (3-
(трифенилфосфонио)пропаноат)



Трибутилфосфоний-пентил карбоксилат
(6-(трибутилфосфони)гексаноат)

Задание 2.4.1

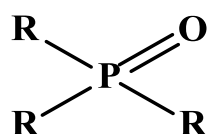




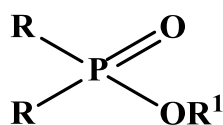
2.5 Соединения $\sigma 4\lambda 5$

2.5.1 Производные кислот

Теперь переходим к фосфорорганическим соединениям, где атом фосфора находится в четырехкоординированном пятивалентном состоянии. Правила для названий производных кислот и фосфинов сохраняются все те же. Разница лишь в том, что вместо суффикса -ит, добавляется суффикс -ат, что говорит о принадлежности к $\sigma 4\lambda 5$ конфигурации.



фосфиноксид

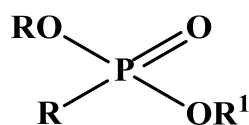
 $\text{R}^1 = \text{H, Alk, Ar}$

фосфинат

(эфир

фосфиновой

кислоты)

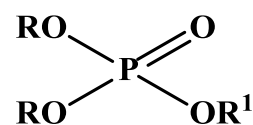
 $\text{R}^1 = \text{H, Alk, Ar}$

фосфонат

(эфир

фосфоновой

кислоты)

 $\text{R}^1 = \text{H, Alk, Ar}$

фосфат

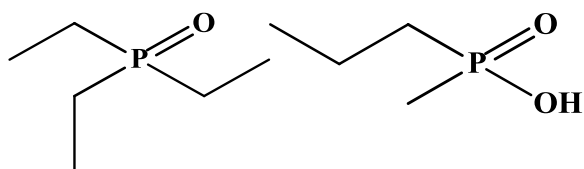
(эфир фосфорной

кислоты)

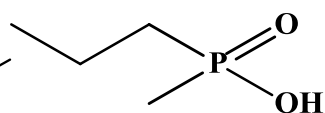
Обратите внимание, как меняются названия в кислотной номенклатуре. В этом случае в двух вариантах суффикс -ат меняется на -ов (фосфиновой, фосфоновой), а в третьем варианте фосфат становится эфиром фосфорной кислоты.

Также стоит отдельно отметить соединения с тремя связями фосфор - углерод и двойной связью с кислородом - это фосфиноксиды. В литературе на английском языке фосфиноксидами называют также производные, содержащие 2 P-C связи и P(O)H фрагмент, например, diphenylphosphine oxide. Однако при переводе на русский язык чаще придерживаются номенклатуры, где данное соединение - производное кислоты, будет называться дифенилфосфинит или дифенилфосфинистая кислота.

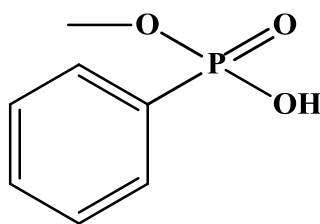
Несколько примеров соединений с названиями:



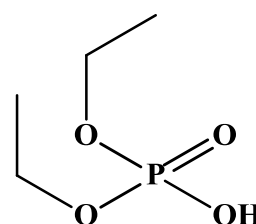
триэтилфосфин
оксид



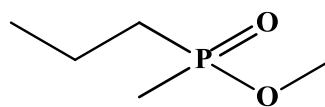
метилпропилфосфин
ат
(метилпропилфосфин
новая кислота)



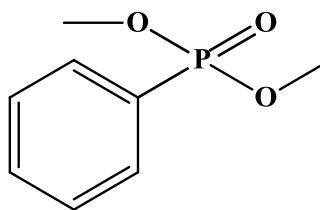
O-
метилфенилфосфонат
(метиловый эфир
фенилфосфоновой
кислоты)



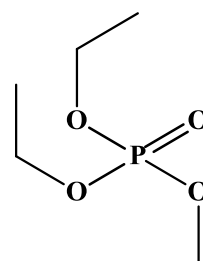
диэтилфосфат
(диэтиловый эфир
фосфорной
кислоты)



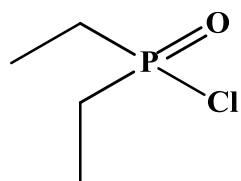
O-
диметилпропилфосф
инат
(метиловый эфир
метилпропилфосфин
овой кислоты)



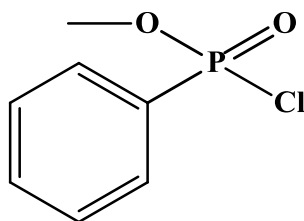
O,O-
диметилфенилфосфон
ат
(диметиловый эфир
фенилфосфоновой
кислоты)



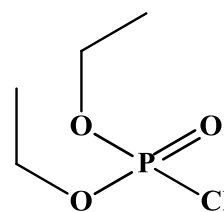
метилдиэтилфосф
ат
(метилдиэтиловый
эфир фосфорной
кислоты)



Диэтилхлорфосфинат
(хлорангидрид
диэтилфосфиновой
кислоты)



O-
метилфенилхлорфосф
онат
(метиловый эфир
фенилхлорфосфоново
й кислоты)

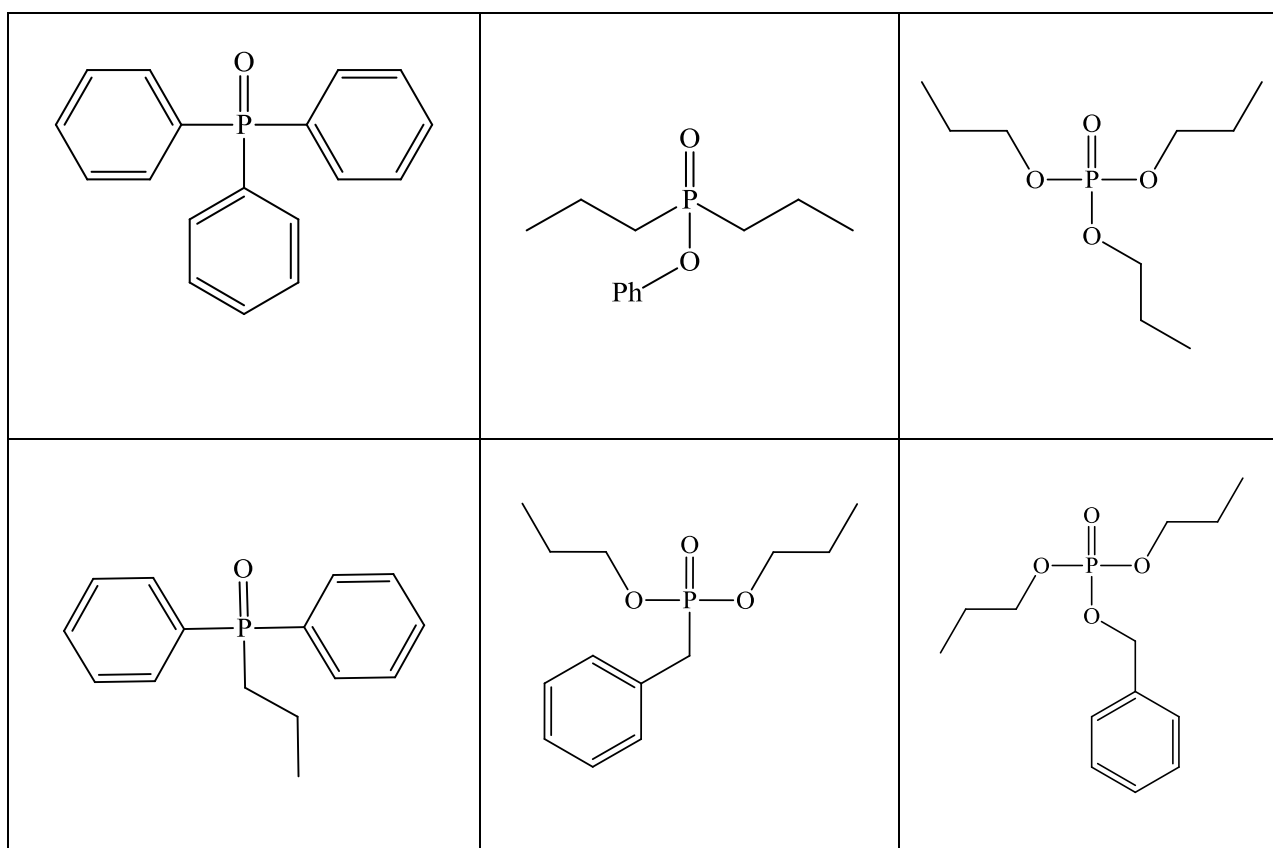


диэтилхлорфосфат
(диэтиловый эфир
хлорфосфорной
кислоты)

Как и в предыдущей теме в этом случае заместители, связанные с фосфором через гетероатом, а не напрямую, ставят первыми, а сами обозначения гетероатомов ставят перед заместителями. Например, третье соединение в первой строке: О-метилфенилфосфонат, заглавная буква «О» перед названием означает, что метил связан через кислород с фосфором, если бы связан был фенил, то «О» стояло бы перед этим заместителем.

Для лучшего усвоения пройденного материала, можете потренироваться в названии соединений (ответы с названиями будут даны в конце данной книги):

Задание 2.5.1.

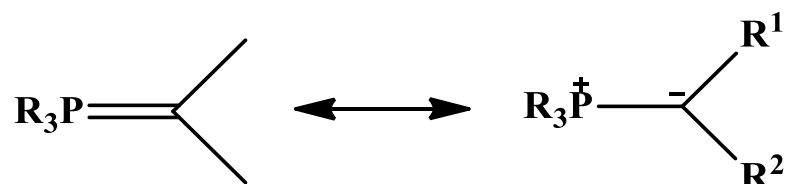


2.5.2 Фосфиналкилены

Следующим классом, где фосфор находится в пятивалентном, четырехкоординированном состоянии, являются соединения, у которых имеется сразу несколько названий. Некоторые из них используют в номенклатуре, некоторые чаще используют при названии всего класса, а не

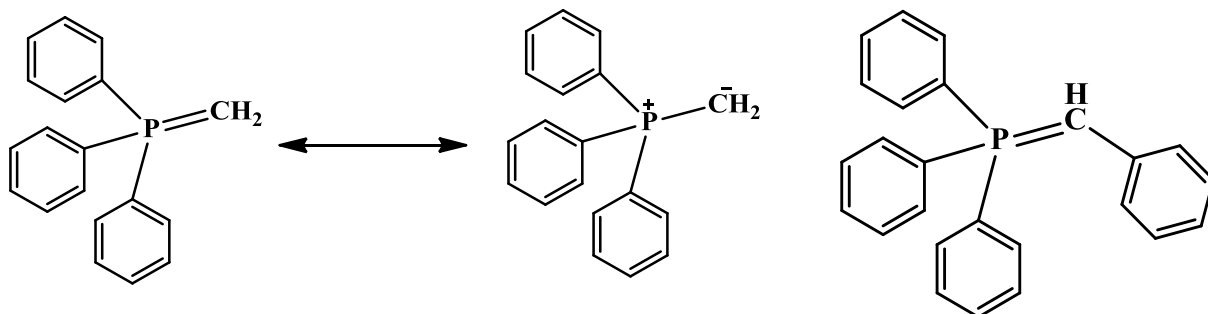
отдельных представителей. Фосфиналкилены (алкилиденфосфораны, реактивы Виттига, илidy фосфора).

Ранее мы уже рассмотрели соединения, где фосфор был связан двойной связью с углеродом – фосфаалкены, однако в том случае фосфор находился в состоянии $\sigma 3\lambda 3$. Кроме того для фосфиналкиленов характерно образование илidной формы (ил – ковалентная связь, ид – ионная связь).



Все фосфиналкилены содержат достаточно выраженный карбанионный центр, что обуславливает их реакционную способность.

В литературе данные соединения чаще называют алкилиденфосфоранами или фосфиноалкиленами. Если говорят об ионной форме, встречается название алкилид фосфония. Для более полного понимания, рассмотрим несколько примеров.



Трифенилфосфинометилен
метилендотрифенилфосфоран

метиленд
трифенилфосфония

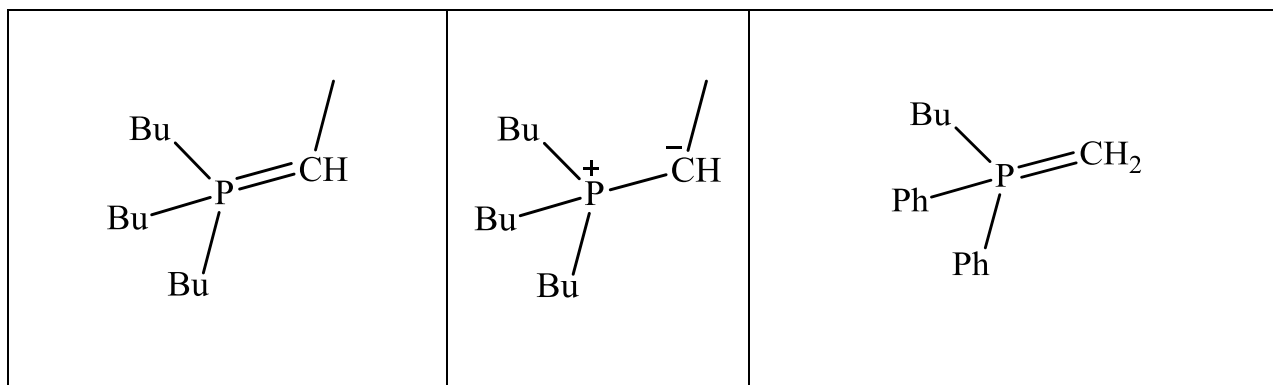
тетрафенилфосфинометилен
бензилендотрифенилфосфоран

При использовании названия «алкилиденфосфораны» нужно отметить довольно важную особенность: фосфоранами обычно называют соединения фосфора $\sigma 5\lambda 5$, поэтому при прочтении и установлении структуры по наименованию, нужно отметить наличие заместителя с суффиксами –ид, –ен,

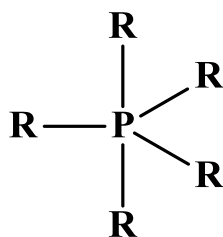
которые и указывают на то, что с одним из заместителей присутствует илидная связь. О фосфоранах речь пойдет в следующей главе.

Для лучшего закрепления пройденного материала назовите следующие соединения, используя несколько вариантов их названия.

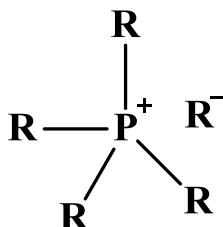
Задание 2.5.2.



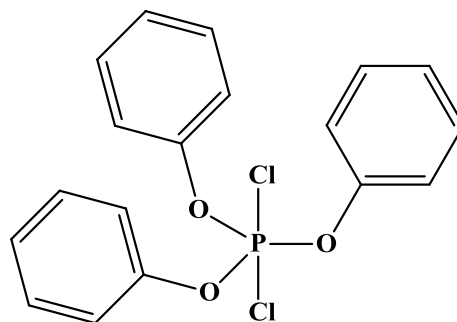
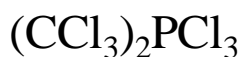
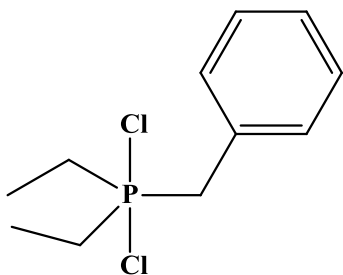
2.6 Соединения $\sigma 5\lambda 5$



Соединения, содержащие пять заместителей у атома фосфора, называют фосфоранами. Заместители расположены в вершинах тригональной бипирамиды. Аксиальные связи длиннее экваториальных (радиальных). В случае интермедиатов $\sigma 5\lambda 5$ может наблюдаться структура тетрагональной пирамиды:



Чаще всего соединения данного класса называют по заместительной номенклатуре, как и в случае фосфинов.



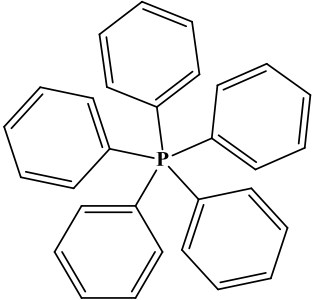
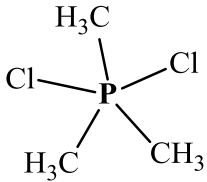
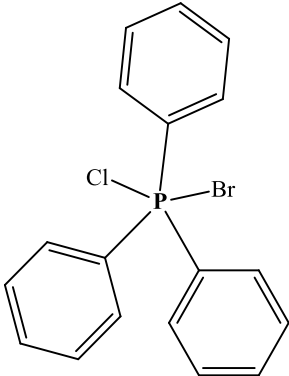
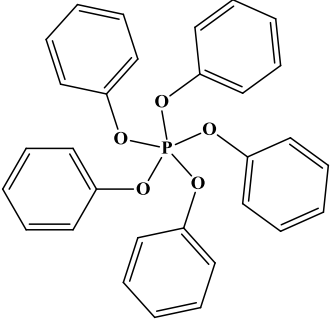
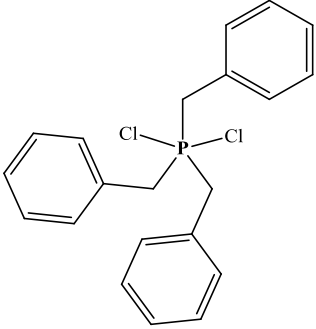
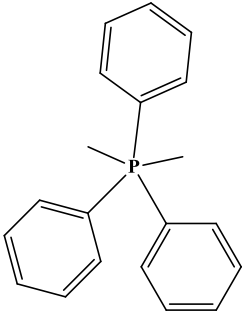
диэтилбензилдихлор
фосфоран

Бис(трихлорметил)три
хлорфосфоран

трифеноксидихлорфосфоран

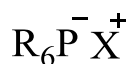
Для лучшего закрепления пройденного материала назовите следующие соединения, используя несколько вариантов их названия.

Задание 2.6.1.

2.7 Соединения σ6λ5

Фосфораты - соединения с σ6λ5 часто представляют собой комплексный анион в составе какой-либо соли, например в качестве катиона, может быть представлен катион фосфония.

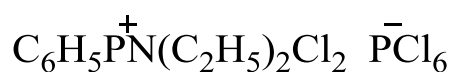


фосфораты

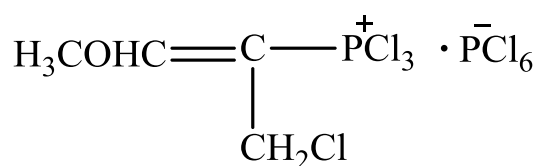


фосфоний-фосфораты

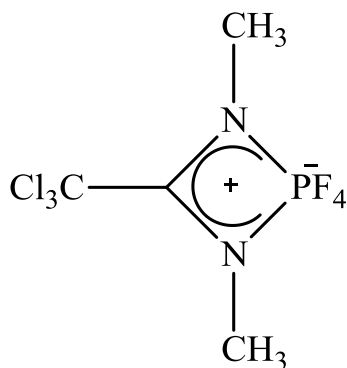
Для того чтобы понять номенклатуру данного класса, разберем несколько примеров:



Фенилдиэтиламинодихлорфосфоний-
гексахлорфосфат



2-метокси-1-
хлорметилвинилтрихлорфосфоний-
гексахлорфосфат

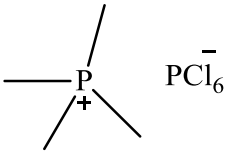
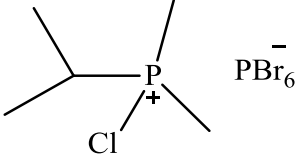
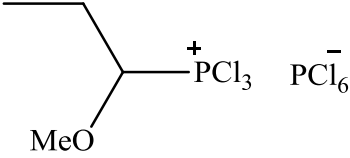
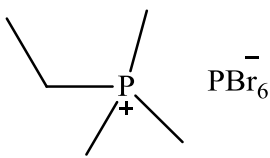
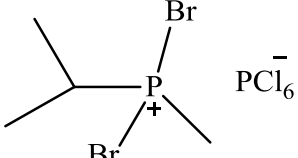
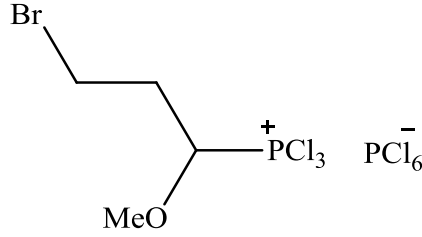


N,N-диметилтрихлорацетамидинийтетрафторфосфат

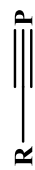
В качестве положительно заряженного фрагмента могут выступать различные органические и элементоорганические производные. Первой называют положительно заряженную часть, далее называют заместители у фосфат-аниона.

Для лучшего закрепления пройденного материала назовите следующие соединения, используя несколько вариантов их названия.

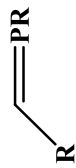
Задание 2.7.1.

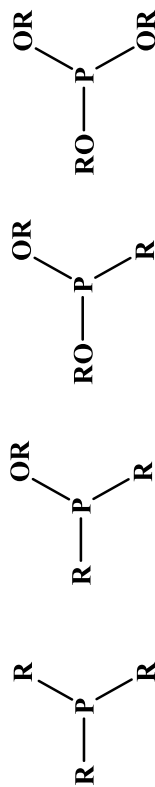
Таким образом, мы разобрали основную номенклатуру ациклических соединений фосфора, со связями фосфор-углерод и фосфор-кислород-углерод. Далее будут разобраны названия фосфорсодержащих гетероциклов, а также фосфорорганических соединений со связями P-S, P=S. Однако прежде чем перейти к их рассмотрению составим краткую таблицу по пройденному материалу.

$\delta 1\lambda 3$ 

фосфаалкин

 $\delta 2\lambda 3$ 

фосфаалкен

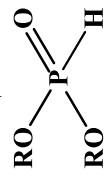
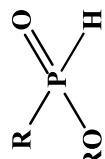
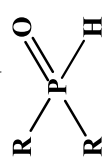
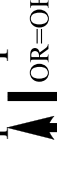
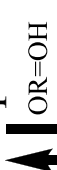
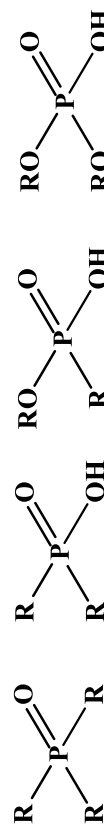
 $\delta 3\lambda 3$ 

фосфин

фосфинит

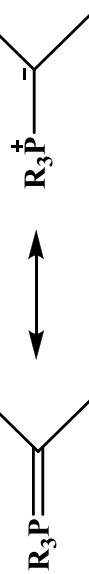
фосфонит

фосфи

 $\delta 4\lambda 5$ 

фосфиноксидфосфинатфосфонат

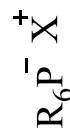
фосфат



Фосфиналклены (реактивы Виттига, илиды фосфора)

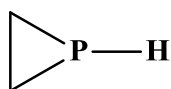
 $\delta 5\lambda 5$ 

фосфораны

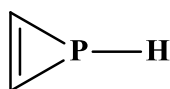
 $\delta 6\lambda 5$ 

фосфораты

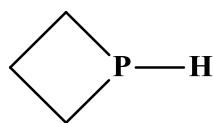
2.8 Гетероциклические соединения фосфора.



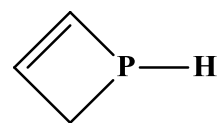
Фосфиран



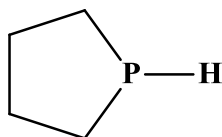
Фосфирен



Фосфетан

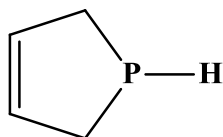


Фосфетен

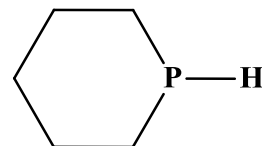


Фосфолан

(1-фосфациклопентан)



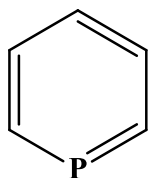
Фосфолен



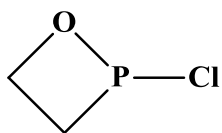
Фосфоринан

(1-фосфациклогексан)

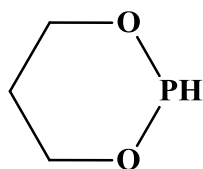
Гетероциклические фосфорорганические соединения называют по правилам номенклатуры гетероциклических соединений с использованием префикса *фосфа-* или *фосф-*, в некоторых случаях используют целиком в качестве префикса слово *фосфор-*. Применение *фосфор-* в полном варианте связано прежде всего с тем, чтобы избежать путаницы в названиях. Например, фосфабензол по номенклатуре гетероциклов называют фосфорин, и если в этом случае использовать более краткий префикс, то мы получим название - *фосфин*, которое принадлежит совершенно иному классу фосфорорганических соединений. Также это соединение согласно ИЮПАК будет называться фосфинин.



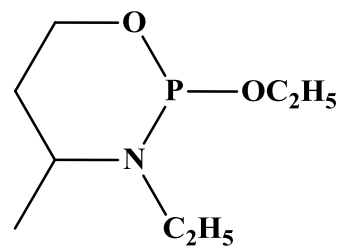
В случае если в кольце не один гетероатом, также придерживаемся правил номенклатуры гетероциклических соединений:



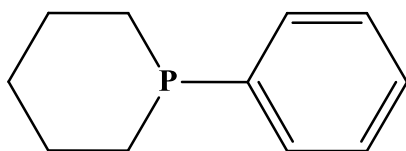
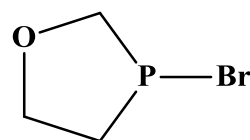
1,2-оксафосфетан



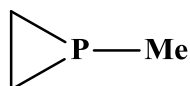
1,3,2-диоксафосфоринан

3-этил-2-этокси-4-
метилоксаазофосфоринан

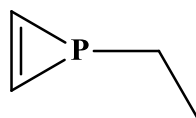
Однако кроме номенклатуры для гетероциклических соединений, часто имеют место номенклатурные термины, принятые для гомоциклических соединений, например:

1-фенил-1-фосфациклогексан
(1-фенилфосфоринан)3-бром-1-окса-3-фосфациклопентан
(3-бром-1-окса-3-фосфолан)

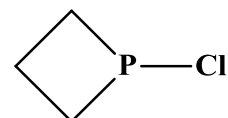
Разберем несколько примеров названий из ряда фосфорорганических гетероциклов:



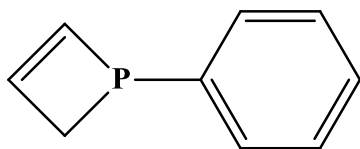
1-метилфосфиран



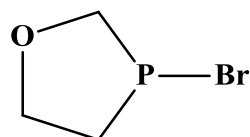
1-этилфосфирен



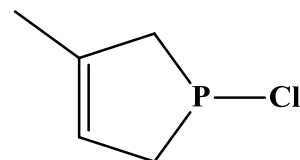
1-хлорфосфетан



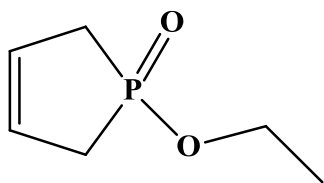
1-фенилфосфетен



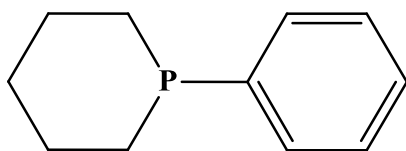
3-бром-окса-3-фосфолан



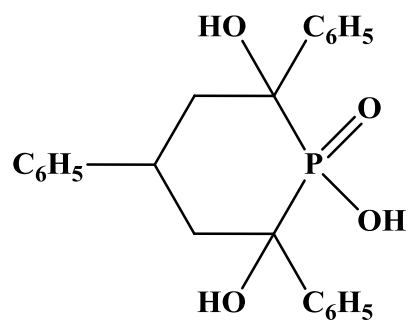
1-хлор-3-метилфосфолен



1-оксо-
1-этоксифосфолен



1-фенилфосфоринан



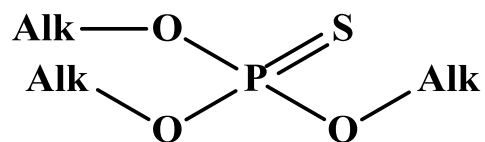
1,2,6,-Тригидрокси-1-
оксо-2,4,6-три
фенилфосфоринан

Для лучшего закрепления пройденного материала назовите следующие соединения, используя несколько вариантов их названия.

Задание 2.8.1.

2.9 Серосодержащие фосфорорганические соединения.

Все правила, описанные ранее и применяемые при названии различных фосфорорганических соединений действительны и для тиопроизводных. Однако в случае тиопроизводных иногда допускается несколько названий для одного соединения. Связано это с особенностями при названии положения атома серы в соединениях. Так, обычно, наличие атома серы обозначают добавлением приставки тию к соединению. Однако, из этого не понятно, как именно связана сера с фосфором. В этом случае обязательно стоит указывать индексами, есть ли заместитель у фосфора связанный через серу. Например: O,O,O-диалкилтиофосфат.



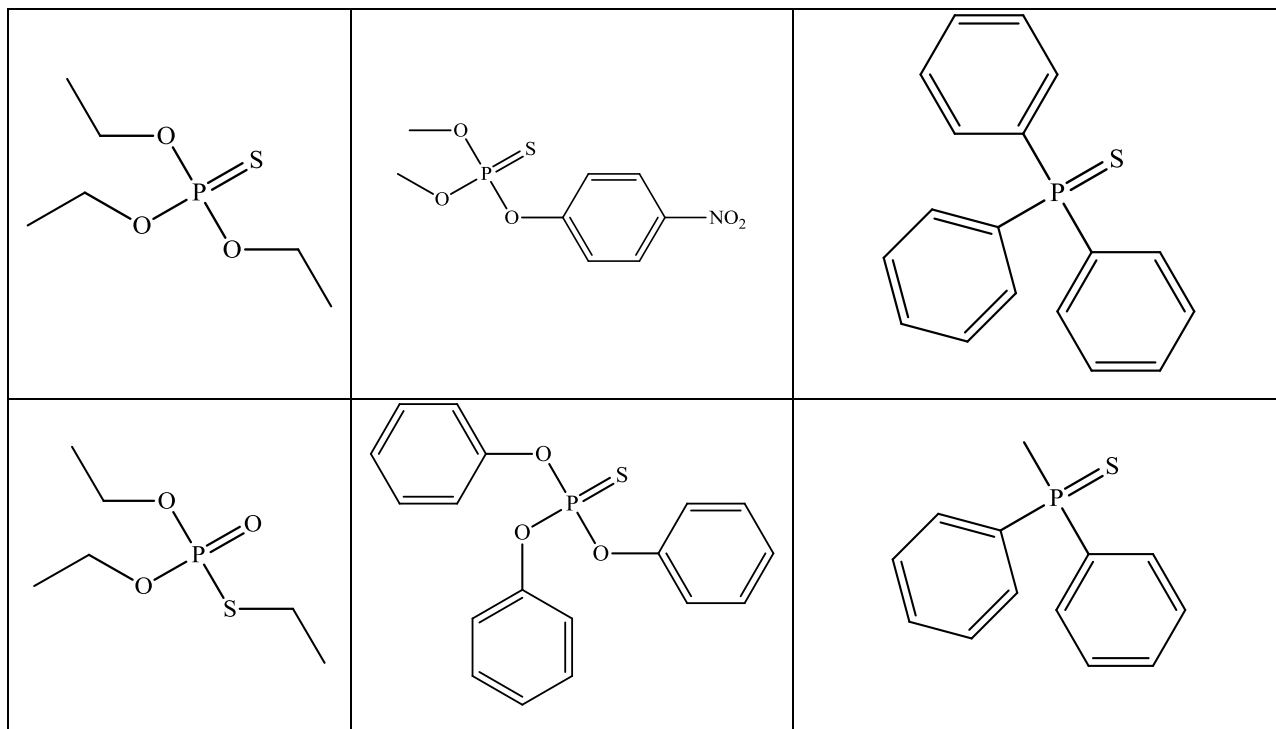
В соединении нет связи P-S-C, зато есть двойная связь P=S, поэтому, перед названием, стоят 3 заглавных буквы O, обозначающие, что все три заместителя связаны через кислород. Кроме этого названия, есть возможность обозначить наличие серы и другим способом. Так если сера является мостиком между фосфором и углеродом, то это тиольная сера, и соответственно в название вставляют *тиол-*. Тогда в случае серы, связанной двойной связью с фосфором используют *тион-*. То есть выше описанный пример можно назвать без использования индексов перед заместителями: триалкилтионфосфат.

Более подробно номенклатуру разберем на нескольких примерах.

$\begin{array}{c} \text{RO} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{RO} \quad \text{H} \end{array}$ <p>O,O- диорганилтиофосфит (O,O-диорганилтиофосфористая кислота)</p> <p>либо</p> <p>диорганилтиофосфит</p>	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{RO} \quad \text{H} \end{array}$ <p>O-диорганилтиофосфонит (O-диорганилтиофосфонистая кислота)</p> <p>либо</p> <p>диорганилтиофосфонит</p>	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{H} \end{array}$ <p>Диорганилтиофосфинит (диорганилтиофосфинистая кислота)</p>
$\begin{array}{c} \text{RS} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{RO} \quad \text{H} \end{array}$ <p>O,S- диорганилтиофосфит (O,S-диорганилтиофосфористая кислота)</p>	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{RS} \quad \text{H} \end{array}$ <p>S-диорганилтиофосфонит (S-диорганилтиофосфонистая кислота)</p>	$\begin{array}{c} \text{MeO} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{EtS} \quad \text{H} \end{array}$ <p>O-метил-S-этилтиофосфит (O-метил-S-этилтиофосфористая кислота)</p>
$\begin{array}{c} \text{RS} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{RS} \quad \text{H} \end{array}$ <p>S,S- диорганилтиофосфит (S,S-диорганилдителиофосфористая кислота)</p> <p>либо</p> <p>диорганилдителиофосфит</p>	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{RS} \quad \text{H} \end{array}$ <p>Диорганилдителиофосфонит (S-диорганилдителиофосфонистая кислота)</p>	

<p>Триорганилфосфинсульфид</p> $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{R} - \text{P} - \text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{AlkO} - \text{P} - \text{SH} \\ \\ \text{AlkO} \end{array}$ <p>O,O-диалкилдитиофосфат (O,O-диалкилдитиофосфорная кислота)</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{AlkS} - \text{P} - \text{OH} \\ \\ \text{AlkS} \end{array}$ <p>S,S-диалкилдитиофосфат (S,S-диалкилдитиофосфорная кислота)</p>
<p>триалкилтионфосфонат</p> $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{AlkO} - \text{P} - \text{OAlk} \\ \\ \text{AlkO} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{AlkO} - \text{P} - \text{SAlk} \\ \\ \text{AlkO} \end{array}$ <p>O,O-диалкил-S-алкилтиофосфонат</p>	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{AlkO} - \text{P} - \text{OH} \\ \\ \text{AlkO} \end{array}$ <p>O,O-диалкилтионфосфат (O,O-диалкилтионфосфорная кислота)</p>

Задание 2.9.1.



3. Именные реакции в фосфорорганической химии.

Достижения в органической химии соединений фосфора, как нам уже известно, в основном связаны с XX веком. Открытие фосфорорганических соединений позволило получить большое количество новых разнообразных соединений, а также путей их синтеза.

Именно развитие путей синтеза и взаимного превращения различных фосфорорганических соединений и привело к открытию большого количества новых реакций, которые по праву носят имена своих создателей. Конечно, стоит отметить, что мы не ставили задачей осветить все именные реакции фосфорорганической химии. В данной главе будут представлены лишь основные из них.

3.1 Реакция Михаэлиса-Беккера

Синтез фосфорорганических соединений алкилированием солей гидрофосфорильных соединений (фосфитов, фосфонитов и фосфинитов щелочных металлов) при действии алкилгалогенидов

Впервые описанная в 1897 году, эта реакция является удобным методом синтеза диалкиловых эфиров алкилфосфоновых кислот, наряду с соответствующей реакцией Михаэлиса-Арбузова. Реакция Михаэлиса-Беккера включает в себя первоначальное образование соответствующего аниона из гидрофосфорильного соединения с использованием сильного безводного основания. Для таких целей часто используют щелочные металлы и их гидриды. Далее протекает взаимодействие с электрофильным реагентом с получением сложного эфира фосфоновой кислоты (Схема 1). Из-за высоких концентраций сильного фосфорсодержащего нуклеофила часто возникают нежелательные побочные реакции, основной из которых является реакция монодеалкилирования. Замена высокореакционноспособного металлического

натрия или гидрида натрия водным гидроксидом натрия приводит к промотируемому основанием гидролизу полученного фосфорорганического соединения или исходного гидрофосфорильного производного по эфирным связям. Однако эти побочные реакции можно подавить за счет использования катализатора межфазного переноса. Реакция Михаэлиса-Беккера протекает в среде безводных растворителей, причем наиболее часто используются эфир и ТГФ. На данный момент разрабатываются методы проведения синтеза в среде ионных жидкостей.

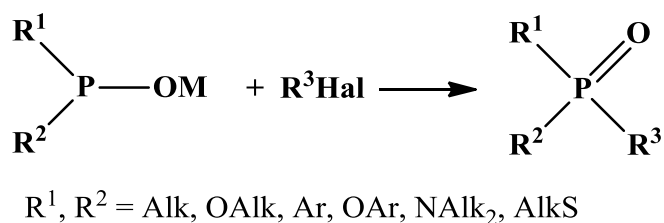


Схема 1.

Для галогенорганических соединений реакционная способность
уменьшается в ряду:

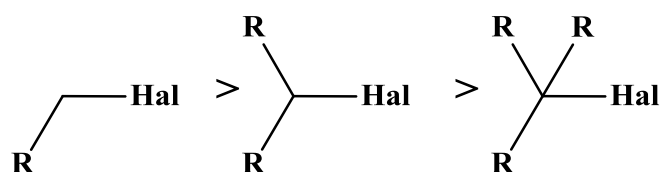


Схема 2.

Одним из основных ограничений является то, что выше 100°C может протекать взаимодействие солей гидрофосфорильных соединений с исходными гидрофосфорильными соединениями, обычно остающимися в реакционной системе из-за неполного металлирования (Схема 3).

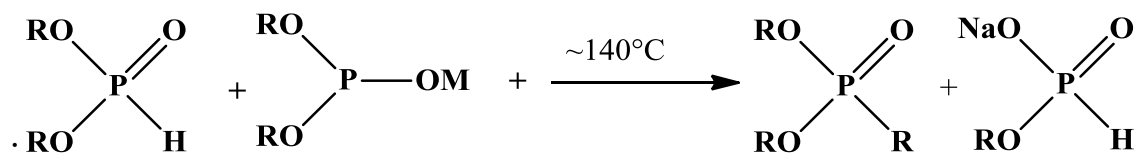


Схема 3.

3.2 Реакция Арбузова (Перегруппировка Арбузова)

Реакция эфира трехвалентного фосфора с алкилгалогенидом с образованием соединения пятивалентного фосфора и другого алкилгалогенида. Фосфиты реагируют с образованием фосфонатов, фосфониты реагируют с образованием фосфинатов, а фосфиниты реагируют с образованием фосфиноксидов.

В англоязычной литературе имеет название: Михаэлиса-Арбузова или Арбузова-Михаэлиса. В 1898 Михаэлис обнаружил, что триалкилфосфиты в реакции с первичными алкилиодидами образуют диалкилфосфонаты. Спустя несколько лет А.Е. Арбузов детально исследовал эту реакцию. В настоящее время реакцией Михаэлиса-Арбузова называют взаимодействие производных фосфора (III) с алкилирующими агентами, приводящее к получению соединений фосфора (V).

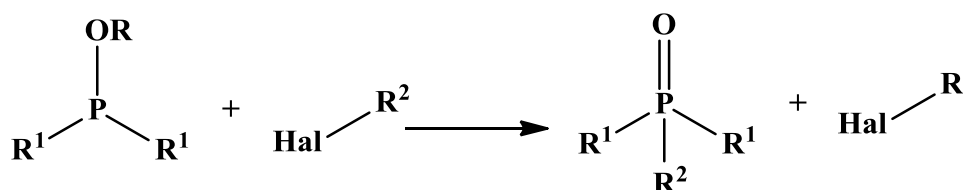


Схема 4.

Особенности реакции Михаэлиса-Арбузова:

- Первичные алкил галогениды легко вступают в реакцию, однако, более разветвленные алкилгалогениды - нет, либо приводят к образованию алкенов (элиминирование H-Hal). Арил и алкенил галогениды не вступают в реакцию (невозможно S_N2 замещение), однако, образуют стабильные фосфониевые соли, находящие применение в реакции Виттига).
- α-Хлоркетоны дают соответствующие -диалкилвинилфосфаты (реакция Перкова), α-бромкетоны могут вступать как в реакцию Перкова так и в реакцию Арбузова-Михаэлиса, α-йодкетоны вступают в реакцию Арбузова-Михаэлиса.

- В некоторых случаях могут быть использованы катализаторы: металлы и их соли, комплексы металлов, кислоты или свет.

Реакция находит широчайшее применение в синтезе природных соединений, так как продукты реакции могут быть использованы для получения алкенов (см. реакцию Хорнера-Вадсворта-Эммонса).

Если $R^1=R^2=R^3=R^4$, необходимы лишь каталитические количества алкилгалогенида, а реакция носит название перегруппировки Арбузова.

Общую структуру фосфорорганического эфира можно представить в виде: R'_2P-OR , где R' могут быть первичными алкокси-, вторичными алкокси-, арилокси-, алкильными, арильными или диалкиламиногруппами. Поскольку реакция включает в себя нуклеофильную атаку неподеленной пары электронов атома фосфора на алкилгалогенид, она замедляется, если R' - это электроноакцепторные группы, и ускоряется, если они электронодонорные. Реакционная способность увеличивается в порядке $R' = \text{арилокси} < \text{алкокси} < \text{арил} < \text{алкил} < \text{диалкиламино}$.

Механизм реакции.

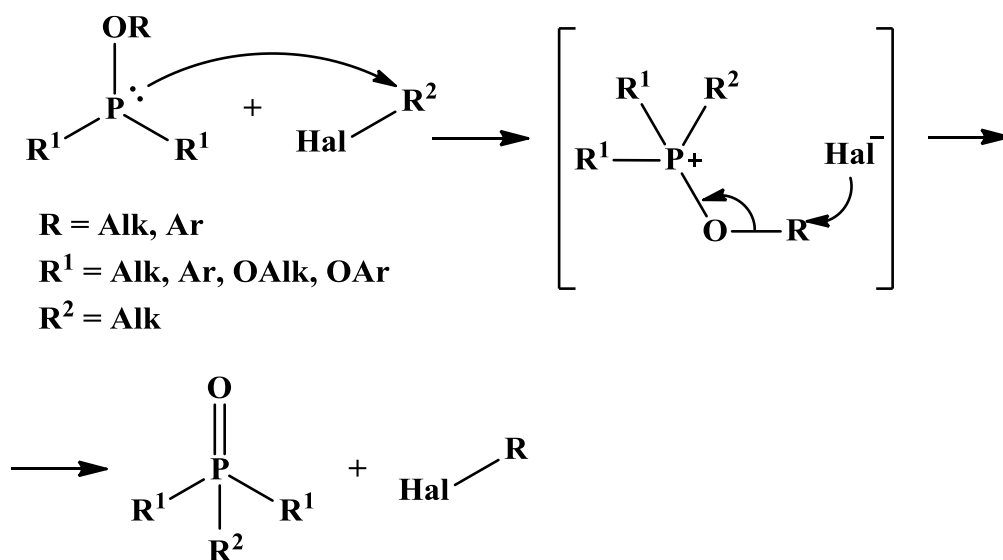


Схема 5.

Реакция начинается с нуклеофильной атаки алкилгалогенида неподеленной электронной парой атома фосфора (III) (S_N2 механизм) с образованием соответствующей квазифосфониевой соли. Последующая атака нуклеофильного галогенид-аниона одного из заместителей, связанного с

фосфором через атом кислорода, завершает образование соединений фосфора (V). Как и следовало ожидать при S_N2 механизме, алкилгалогенид имеет обращенную стереоконфигурацию.

3.2.1 Неклассические реакции Арбузова

В некоторых случаях общность механизма позволяет отнести некоторые реакции к одному классу. Именно на этом основано отнесение реакций к «неклассическим» реакциям Арбузова.

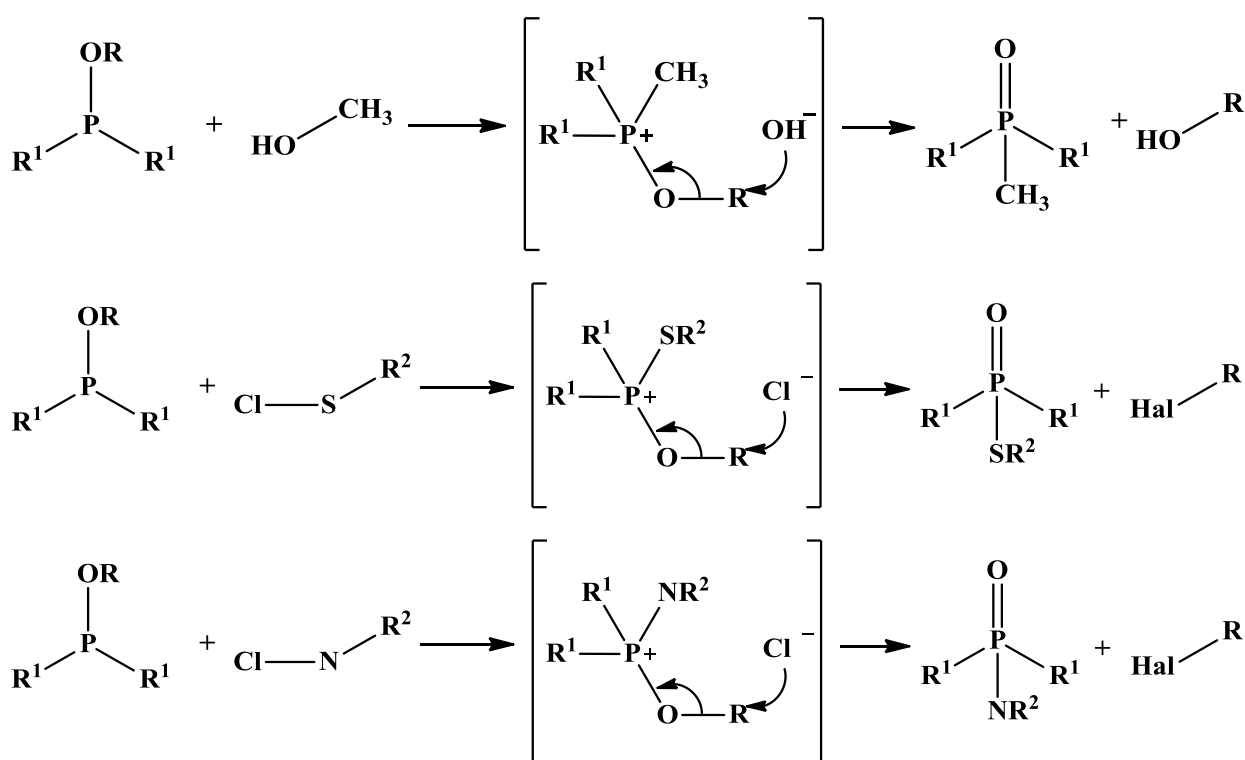


Схема 6.

3.3 Реакция Перкова

Получение виниловых эфиров кислот пятивалентного Р взаимодействием α -галогенкарбонильных соединений с производными кислот трехвалентного фосфора, содержащих по крайней мере одну алкоксильную группу.

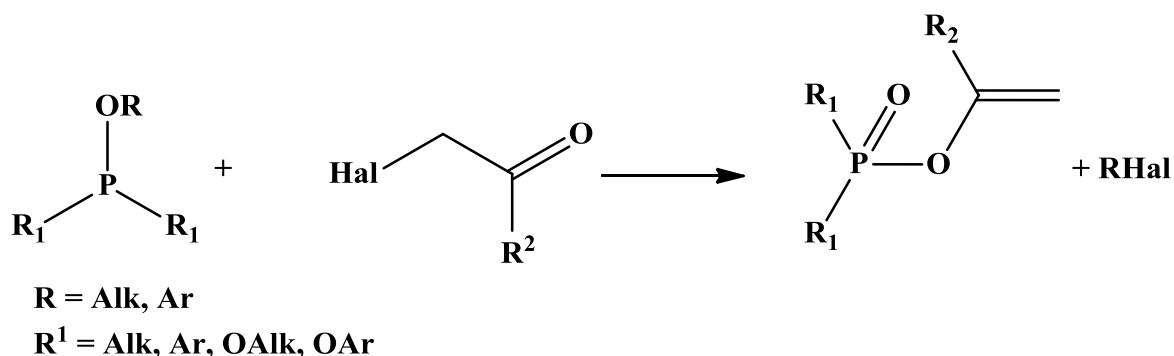


Схема 7.

Реакцию проводят в углеводородах, спиртах, уксусной кислоте или без растворителя при температурах от -10 до 160 °С. Продукты реакции обычно являются смесью *цис*- и *транс*-изомеров. В случае смешанных эфиров $(\text{RO})_2\text{POR}'$ в виде алкилгалогенида отщепляется радикал с меньшей молекулярной массой. Реакционная способность фосфорной компоненты снижается в ряду:



В реакцию Перкова вступают различные α -галогенкарбонильные соединения. Их реакционная способность снижается в ряду:



Для реакции Перкова предложено несколько механизмов. По одному из них предполагается образование промежуточного фосфониевого соединения. Наиболее вероятным является механизм с первоначальной нуклеофильной атакой атомом фосфора углерода карбонильной группы с образованием цвиттер-ионного промежуточного соединения, которое претерпевает перегруппировку с образованием эфирной связи в катион при удалении галогенид-аниона. Далее катион дезалкилируется посредством второго нуклеофильного замещения, при котором галогенид-анион атакует один из алкильных заместителей, образуя енолфосфат.

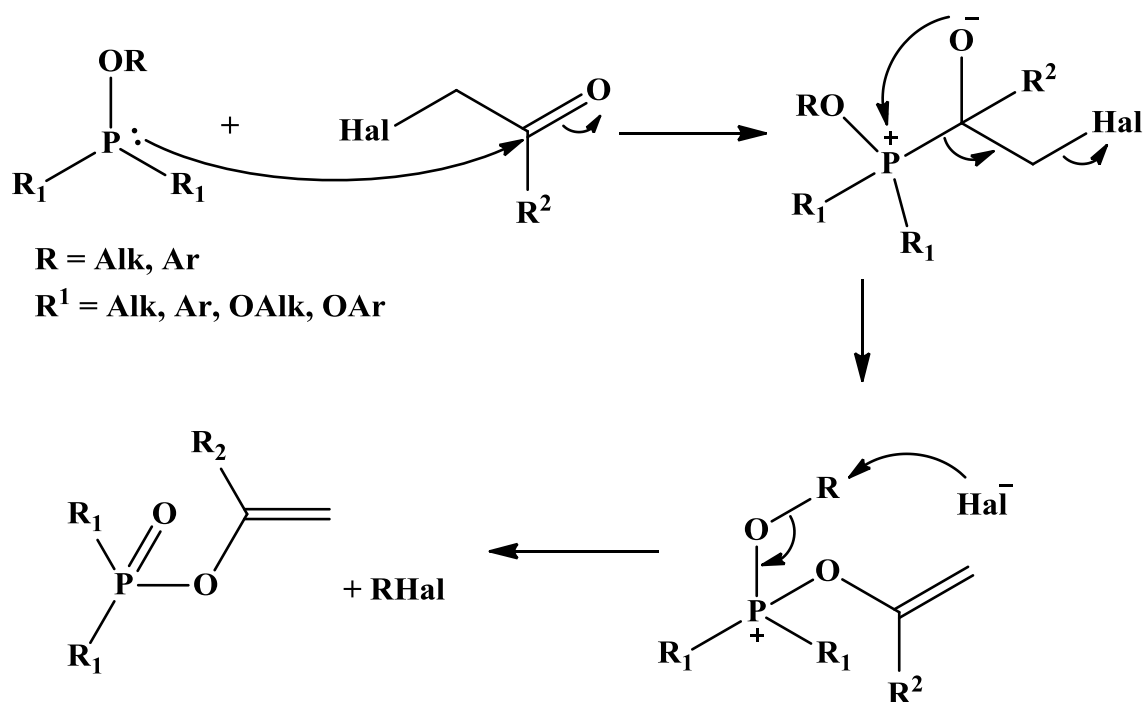
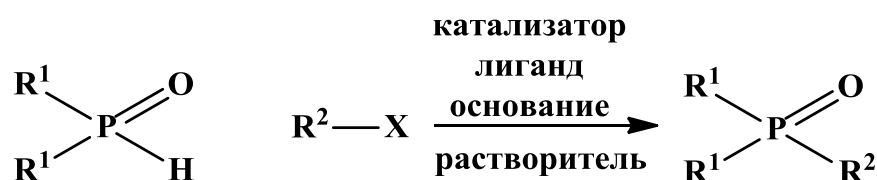


Схема 8.

3.4 Реакция Хирао

Реакция получения соединений с P – C связью. Первоначально была показана на примере присоединения диалкилфосфитов с арилгалогенидами в присутствии $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ в качестве катализатора и основания для получения арилфосфонатов.

В дальнейшем применение в реакции нашли и другие гидрофосфорильные соединения, такие как фосфиниты и фосфониты, а также другие производные галогенидов с получением эфиров фосфиновой кислоты и третичных фосфиноксидов. Вместо катализатора $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ в качестве предшественников катализатора также применялись соли $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и Ni вместе с рядом моно- и бидентатных P-лигандов.



R¹ = Alk, AlkO, Ar

R² = Alk, AlkO, Ar

X = Hal, OTf, OTs

катализатор: Pd, Ni, Cu

лиганд: P- и N-лиганды

Схема 9.

Основными этапами реакции являются: окислительное присоединение арилгалогенида к комплексу Pd (0) с получением комплекса Pd (II), смена лигандов, приводящая к ключевому промежуточному соединению и восстановительное элиминирование, приводящее к образованию конечного продукта и регенерации катализатора Pd (0). Окислительное присоединение является скоростью определяющей стадией почти во всех реакциях кросс-сочетания. На элементарные стадии влияет природа арильных субстратов, катализатора и применяемого растворителя. Скорость окислительного присоединения арилгалогенидов соответствует порядку реакционной способности I > Br > Cl. Электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце могут способствовать образованию связи металл-углерод. Как правило, чем полярнее растворитель, тем быстрее образуется промежуточный комплекс.

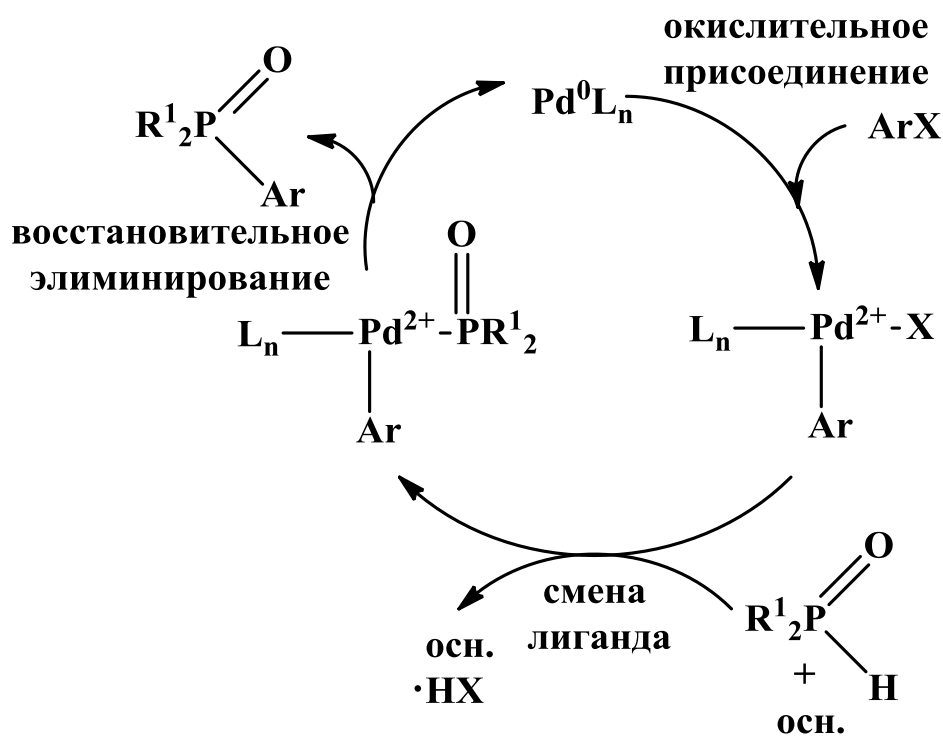


Схема 10.

3.5 Реакция Камай

Реакция триалкилфосфитов с четыреххлористым углеродом с образованием эфиров трихлорметилфосфоновой кислоты - $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{CCl}_3$,



Схема 11.

В 1946 году Гильмом Хайревичем Камаем было обнаружено, что триалкилфосфиты реагируют с четыреххлористым углеродом с образованием диалкилтрихлорметилфосфонатов, которые нашли практическое применение.

Камай и Харрасова предположили, что реакция протекает по радикально-цепному механизму. Кроме того, данное предположение было подтверждено Кадоганом и Шарпом, показавшими, что образование трихлорметилфосфоната ускоряется в присутствии азо-бис-изобутиронирила, а также при облучении.

По аналогии с другими радикальными реакциями фосфитов некоторые авторы предполагают, что реакция протекает по цепному процессу с гомолитическим β -расщеплением связи углерод-кислород алкоксильной группы. Однако последующие исследования показали, что алкильные радикалы, полученные из алкоксильных заместителей, совершенно не принимают участия в реакции (в реакции использовали заместители, образовавшиеся радикалы которых перегруппировываются в более стабильные, но продуктов перегруппировки найдено не было).

Исходя из данных изучения механизма этой реакции, пришли к выводу, что конечной стадией данной реакции является нуклеофильное дезалкилирование алкоксифосфониевого промежуточного соединения по типу реакции Арбузова.

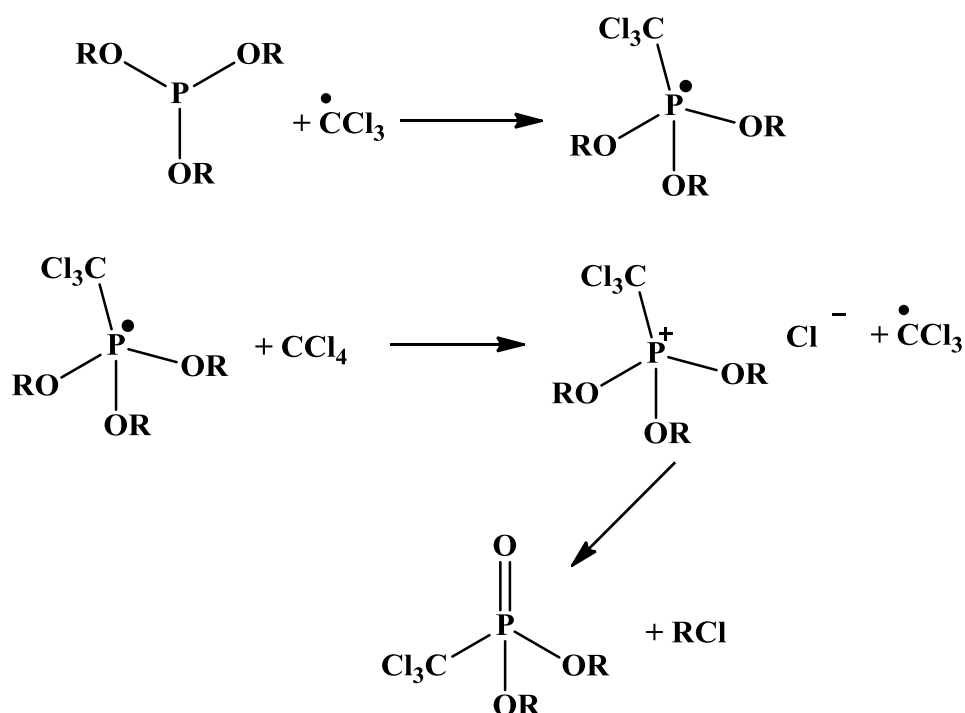


Схема 12.

Наблюдаемое изменение соотношения продуктов, получающихся при использовании соединений, которые содержат атомы различных галогенов, согласуется с предполагаемым механизмом. Если же реакцию провести в

спиртовой среде, то основным продуктом реакции будет фосфат, а не трихлорметилфосфонат, что объясняется сольволизом промежуточного фосфониевого соединения. Кроме того, при разных заместителях в спирте и у атома фосфора может проходить реакция переэтерификации.

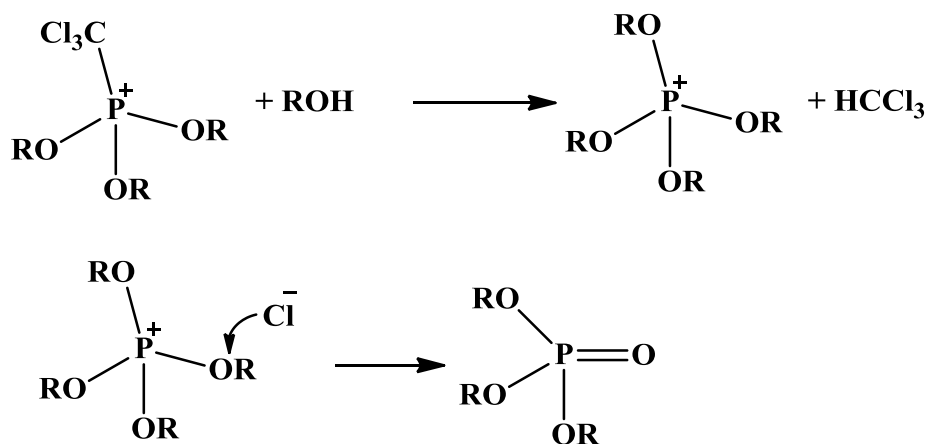
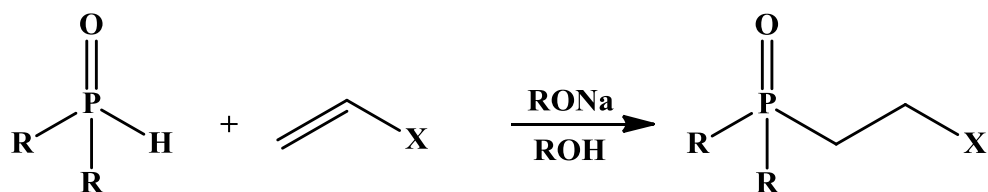


Схема 13.

3.6 Реакция Пудовика (иминная и C=C версии)

Реакция присоединения гидрофосфорильных соединений по кратным связям.

Первоначально реакция была обнаружена в 1947 году на примере присоединения гидрофосфорильных соединений к двойной связи углерод-углерод, в дальнейшем была расширена на субстраты с кратными связями углерод-азот и азот-азот.



R = Alk, Ar, OAlk, OAr

Схема 14.

Радикальная версия реакции Пудовика:

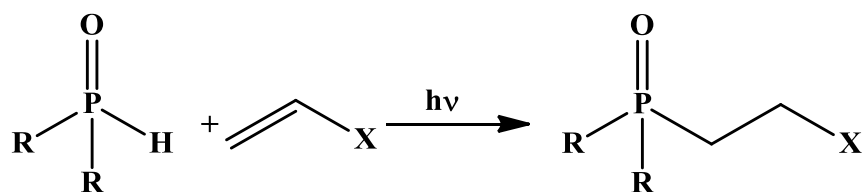


Схема 15.

Разнообразие неперелеченных субстратов, используемых в реакции Пудовика:

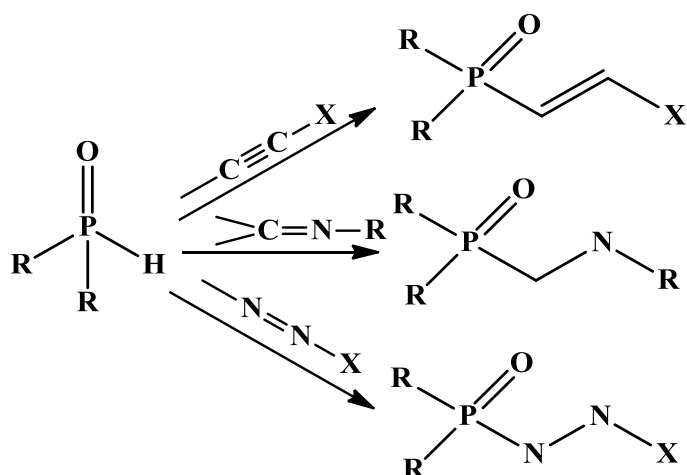


Схема 16.

Реакция Пудовика находит свое применение в синтезе различных практически полезных фосфорорганических соединений. Например, данную реакцию применяют при производстве антипиренов.

Первоначально, в присутствии алкоголята щелочного металла, из гидрофосфорильного соединения образуется соответствующий анион, который в дальнейшем вступает в реакцию нуклеофильного присоединения по кратной связи. Полученное при этом соединение депротонирует следующую молекулу гидрофосфорильного производного с получением продукта реакции и нового аниона.

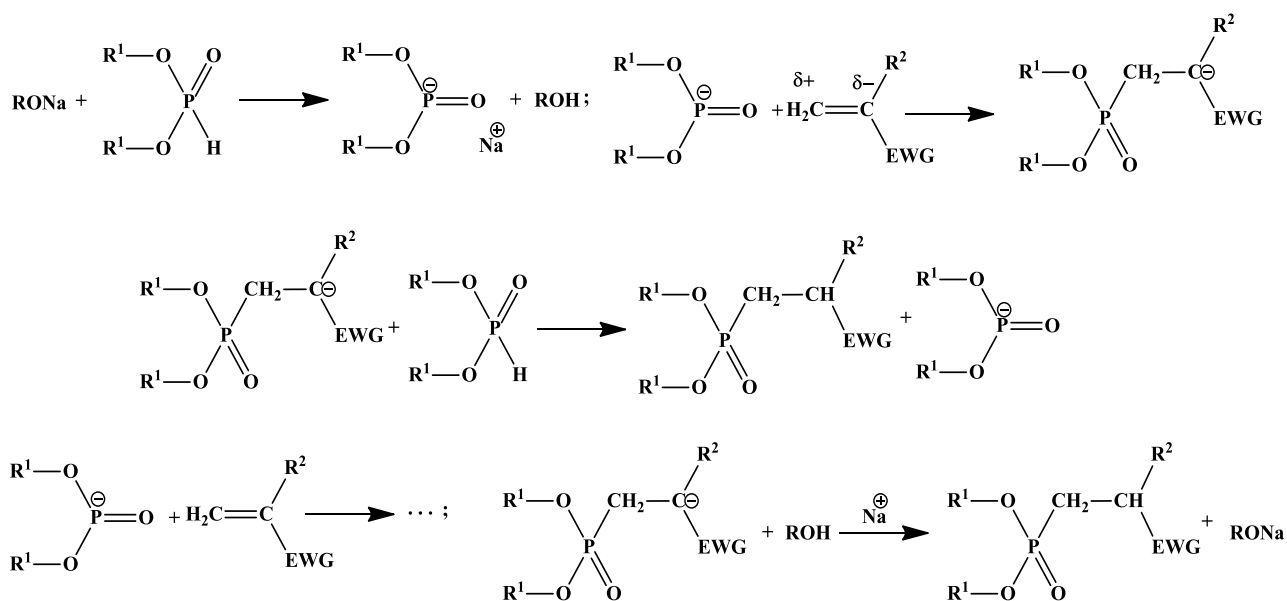


Схема 17.

Классический катализ алкоголями налагает ряд ограничений на заместители в непредельном субстрате и гидрофосфорильном соединении. Поэтому в настоящий момент предложено множество других видов катализа и инициирования данной реакции. Например, использование аминов, неорганических оснований, металлокомплексного катализа, третичных фосфинов и микроволнового излучения.

3.7 Реакция Абрамова

Реакция α -гидроксиалкилирования органических гидрофосфорильных соединений (в частности, тиогидро- и иминогидрофосфорильных соединений) карбонильными соединениями.

Реакция Абрамова схожа по своей сути с реакцией Пудовика, однако отличие в том, что в условиях основного катализа также протекает последующая реакция внутримолекулярной изомеризации.

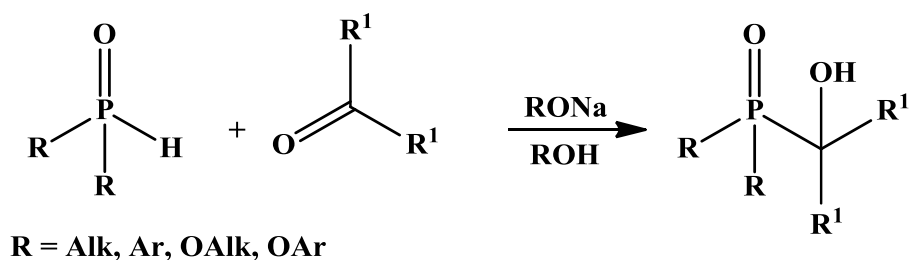


Схема 18.

Реакция Абрамова осуществляется по механизму нуклеофильного присоединения. При использовании фосфинистых кислот процесс протекает автокаталитически. Легкость протекания реакции определяется электрофильностью карбонильного соединения; например, хлораль реагирует с диалкилфосфитами энергично и с саморазогреванием, альдегиды и кетоны, не содержащие в α -положении к карбонильной группе электроноакцепторных заместителей - медленно. При нагревании в присутствии кислот продукты реакции часто распадаются до исходных веществ, а в присутствии оснований претерпевают внутримолекулярную изомеризацию - фосфонат-фосфатную перегруппировку

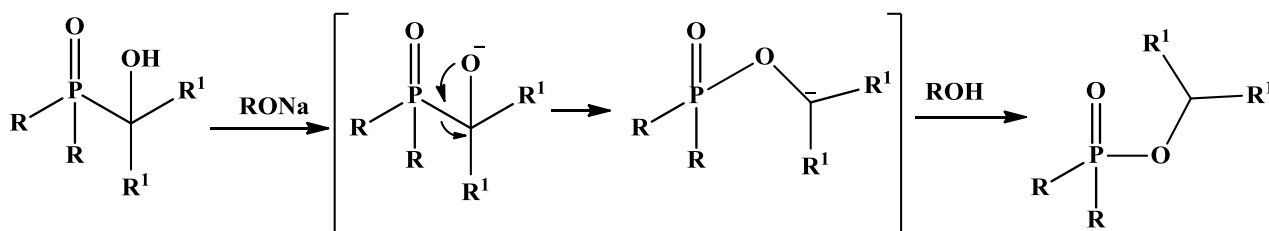


Схема 19.

3.8 Реакция Кабачника-Филдса

Метод синтеза α -аминофосфорильных соединений, заключающийся в одновременном или последовательном действии на NH_3 , первичные или вторичные амины альдегидов или кетонов и гидрофосфорильных соединений.

Реакция Кабачника-Филдса является одним из классических методов синтеза фосфорорганических соединений. Она была открыта в 1952 независимо Кабачником, Медведь и Филдсом. Реакция протекает в трехкомпонентной системе, состоящей из гидрофосфорильного соединения, карбонильного соединения (альдегид или кетон) и амина и приводит к образованию α -аминофосфонатов.

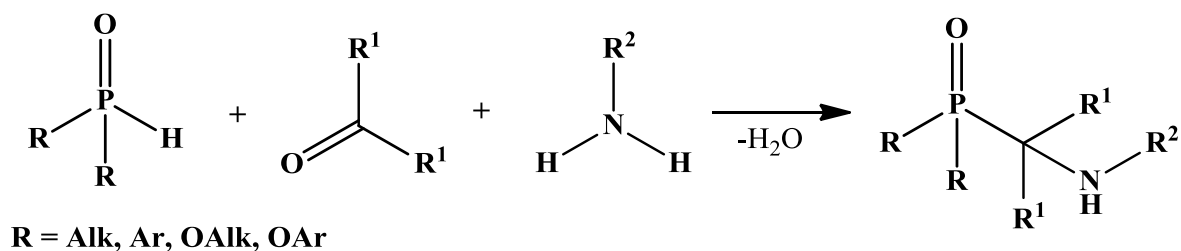


Схема 20.

Обычно реакция Кабачника – Филдса проходит при температуре 80-120 °С в среде полярного растворителя. Побочными процессами, протекающими при таких условиях, могут являться образование α -гидроксифосфорильных соединений. В ряде случаев основная реакция осложняется дезаминированием.

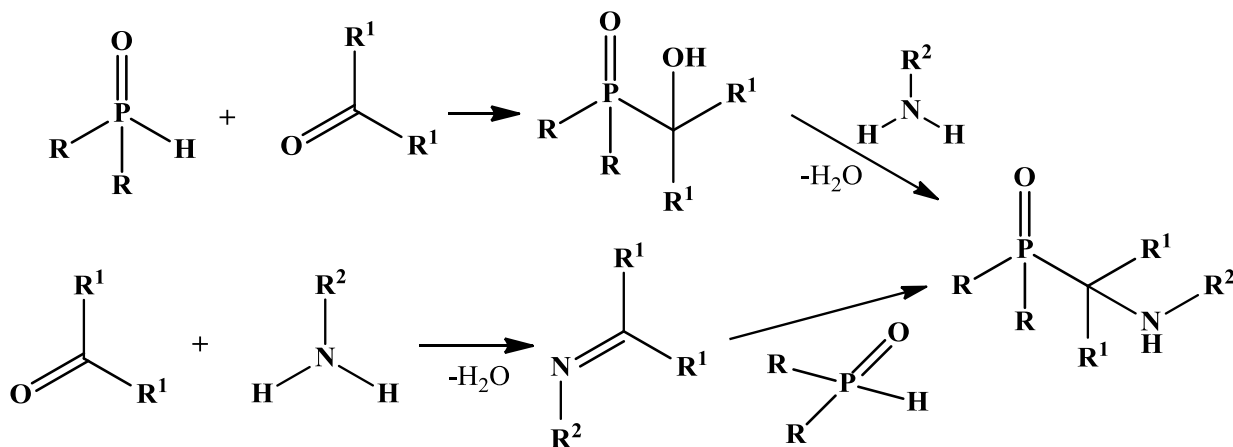


Схема 21.

Долгое время в изучении механизма не было окончательной ясности, так предполагали 2 пути прохождения данной реакции, первый - первоначальное прохождение реакции Абрамова, с последующим замещением гидроксильной на амино-группу.

Второй путь: первоначально происходит реакция между карбонильным соединением и амином, что приводит к образованию имина, который в

дальнейшем вступает в иминную версию реакции Пудовика. Дальнейшие изучения показали, что вероятнее именно второй вариант протекания реакции, поскольку на большом количестве примеров было показано, что α -гидроксифосфонаты, полученные в реакции Абрамова не реагируют в дальнейшем с аминами.

3.9 Реакция Виттига

Метод получения алкенов и алленов путем олефинирования альдегидов/кетонов илидами фосфора.

Метод был открыт Виттигом в 1954 году, что принесло ему Нобелевскую премию в 1979.

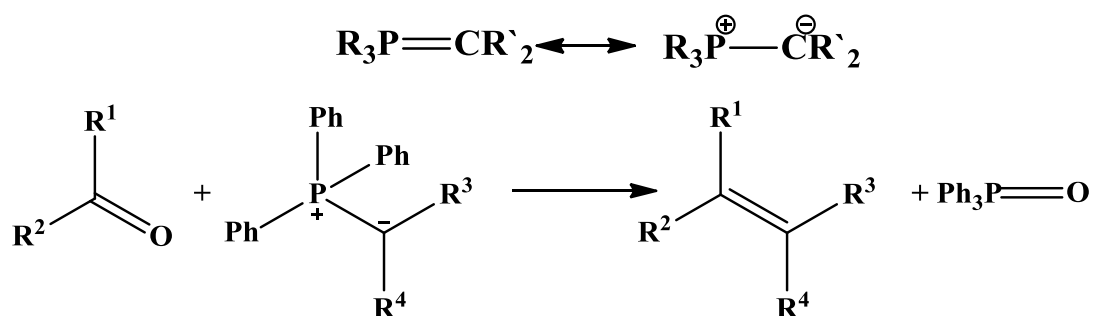


Схема 22.

Реакция Виттига приводит к образованию *Z*-алкенов, когда соответствующий илид не имеет акцепторных заместителей (не стабилизирован) (см. механизм ниже). Однако, селективность может быть изменена, если реакция проводится в присутствии соединений лития. Возможность изменения селективности реакции Виттига была открыта Шлоссером и Кристманном в 1966 году, при проведении реакции при низкой температуре в присутствии фениллития с последующей обработкой кислотой либо спиртовым раствором трет-бутилата калия. Проведение реакции Виттига в этих условиях имеет название – модификация Шлоссера.

Рассмотрим предлагаемый механизм данной реакции. Первоначально в условиях реакции происходит формирование илида фосфора, а именно под

действием сильного основания (например, NaH, использование литиевых оснований не желательно, так как ведет к побочным процессам) депротонируется алкилтрифенилфосфоний галогенид (1), при наличии же акцепторных заместителей у атома углерода депротонирование можно проводить уже в присутствии аминов.

Последующие варианты протекания реакции зависят от наличия/отсутствия в реакционной смеси соединений лития.

В случаях, когда заместитель R' – алкил, реакция протекает с кинетическим контролем с образованием на промежуточной стадии бетаина. При этом нуклеофильная атака альдегида илидом происходит таким образом, чтобы стерически объемные заместители находились в транс-положении. Бетаин быстро образует циклический интермедиат, при разложении которого и образуется *Z*-алкен.

Если же R^1 - электронодефицитная группа, реакция происходит путем непосредственного [2+2] циклоприсоединения. Стерически объемные заместители также находятся на наибольшем удалении друг от друга, что определяет *E*-селективность процесса в целом.

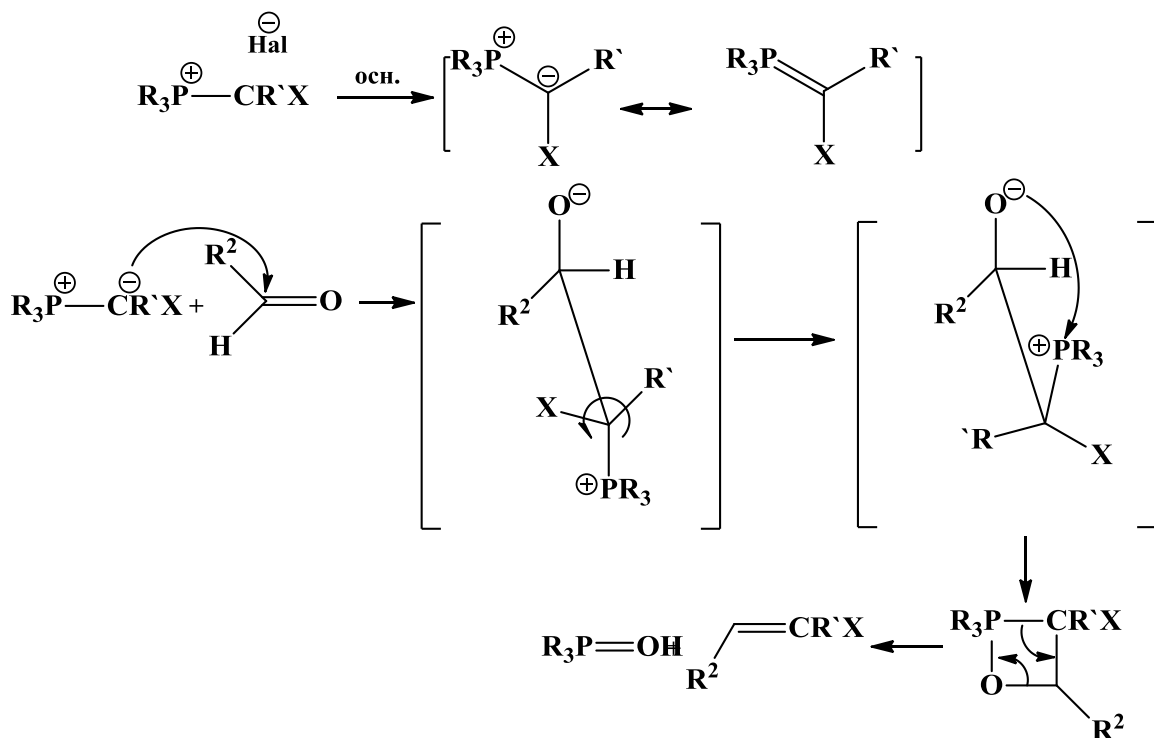


Схема 23.

3.10 Реакция Хорнера-Вадсворта-Эммонса

Метод получения алкенов путем олефинирования альдегидов/кетонов фосфиноксидами (Хорнер) или фосфонатами (Вадсворт и Эммонс).

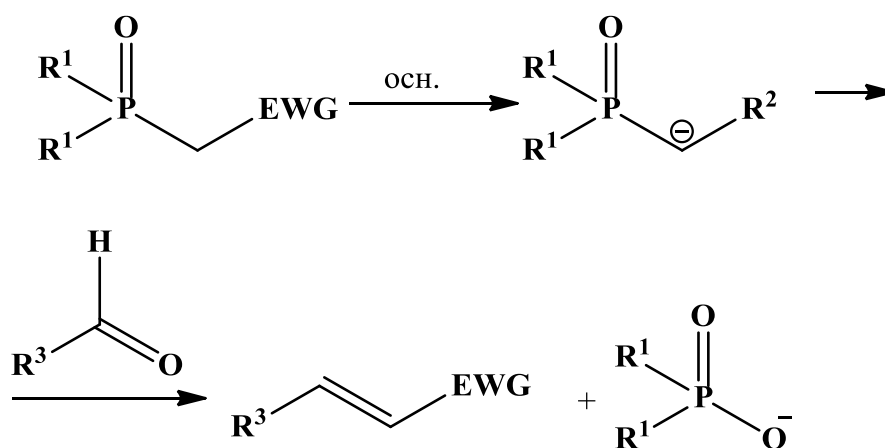


Схема 24.

Как и в случае реакции Виттига данный метод используется для создания соединений с двойной связью углерод-углерод. Отличительными особенностями данной реакции от классической реакции Виттига являются:

- поскольку используемые фосфонаты являются более сильными нуклеофилами, чем илиды фосфора, в реакцию Хорнера-Вадсворта-Эммонса вступают даже стерически затрудненные кетоны, которые не активны в реакции Виттига;
- еще одной отличительной особенностью данной реакции является то, что основные свойства фосфонатов значительно слабее. Это позволяет депротонировать их в более мягких условиях (NaOH, DBU, *t*-BuOK,), что расширяет круг функциональных групп в исходных соединениях;
- побочный диалкилфосфат растворим в воде, что позволяет легко отделять его от продукта реакции;
- Наличие в качестве заместителя R² электроноакцепторной группы необходимо для формирования получаемого алкена, при ее отсутствии продуктом реакции является α-гидроксифосфонат. Для данной реакции

характерна высокая E-селективность процесса. При этом получение продукта Z-конфигурации возможно путем варьирования заместителей в фосфонате;

- в отличие от реакции Виттига, литий не влияет на селективность процесса;
- фосфиноксиды и фосфонаты могут быть предварительно получены по реакции Арбузова;

Механизм. На первой стадии диалкилфосфонат депротонируется в присутствии основания, приводя к карбаниону **1**, дополнительно стабилизированному образованием хелатного шестичленного комплекса с металлом. Последующие стадии процесса до разложения являются обратимыми, что определяет селективность реакции. Нуклеофильное присоединение карбаниона к альдегиду **2** приводит к образованию интермедиатов **3a** и **3b**, причем образование первого происходит с большей скоростью, чем второго из-за стерического фактора. Однако, на следующей стадии - формирование циклического интермедиата **4a** или **4b** (скорость лимитирующая стадия) - образование фосфетана **4b** происходит быстрее, чем фосфетана **4a**, что сдвигает общее равновесие в сторону образования конечного алкена, имеющего E-конфигурацию при двойной связи.

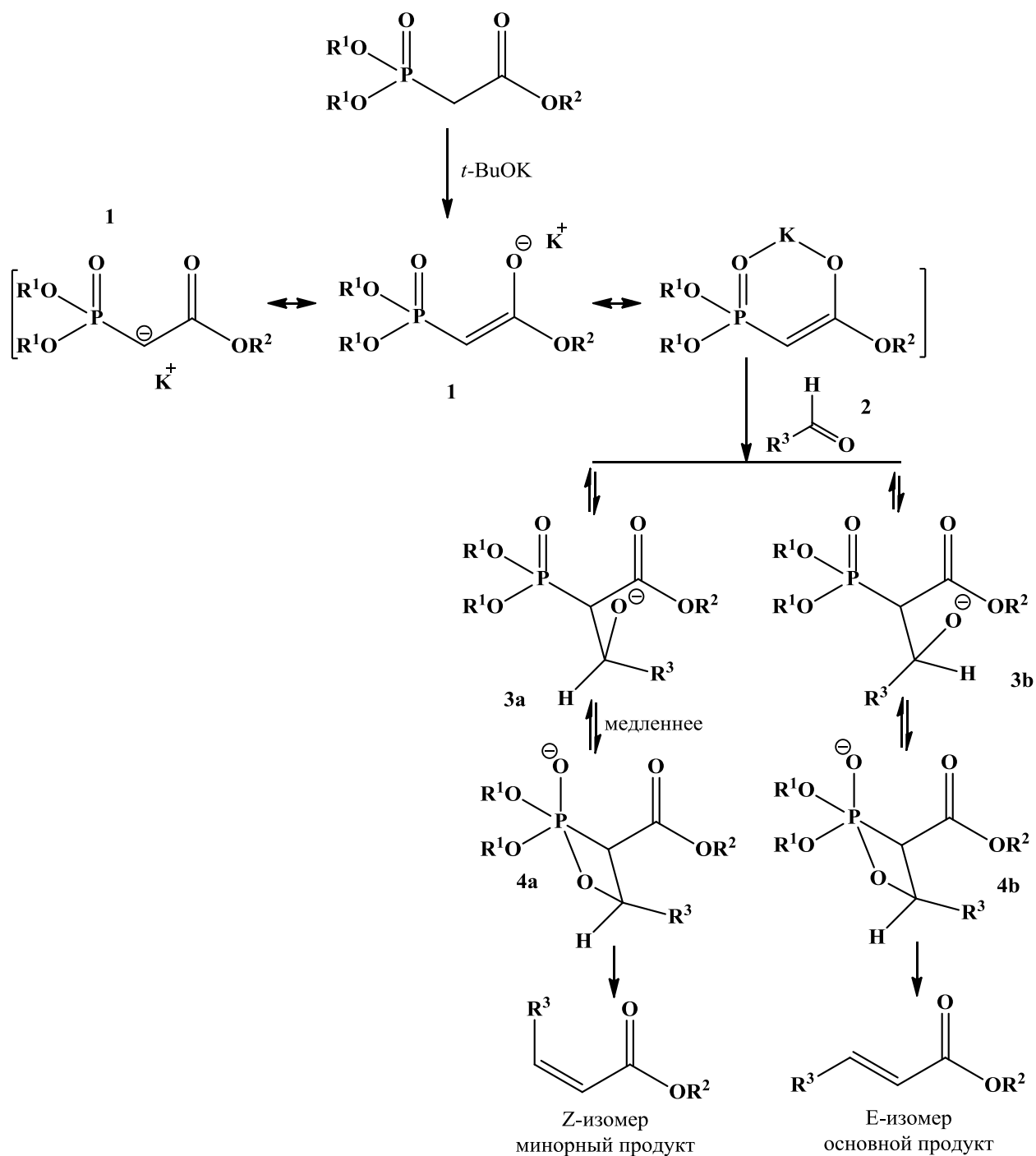


Схема 25.

3.11 Реакция Пицимуки

Превращение тионфосфорных соединений, содержащих хотя бы одну алкоксигруппу у атома Р, в соответствующие тиоловые эфиры при действии алкилгалогенидов (тион-тиольная перегруппировка).

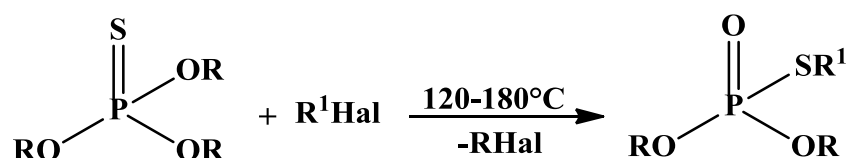


Схема 26.

Реакция протекает при высокой температуре, требуется наличие алкилгалогенидов для протекания реакции. Аналогичные превращения происходят при действии на тионфосфорные соединения кислот Льюиса, солей аммония или фосфония, а также при термической изомеризации исходного соединения. При этом одна молекула тионфосфата выступает в качестве алкилирующего агента.

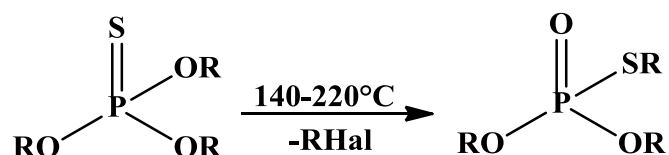


Схема 27.

Один из возможных механизмов перегруппировки включает образование квазифосфониевого соединения с последующим элиминированием алкилгалогенида.

Перегруппировка облегчается наличием электронодонорных заместителей у атома фосфора. Легкость протекания реакции Пищимуки снижается в ряду: $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{OR}' > \text{RP}(\text{S})(\text{OR}')_2 > (\text{RO})_3\text{PS}$.

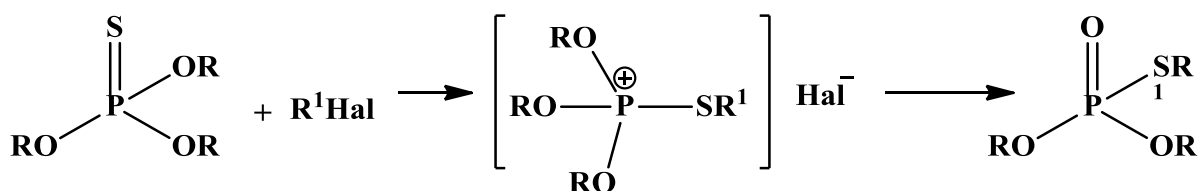
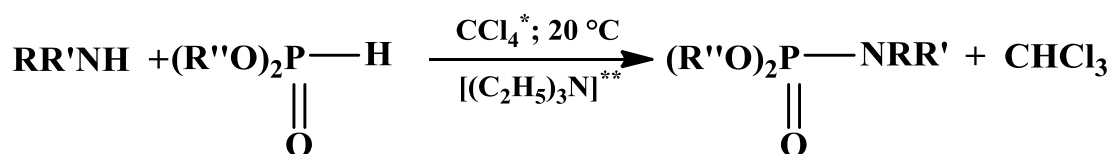


Схема 28.

Продукты реакции Пищимуки нашли свое применение в качестве инсектицидов, а также в лабораторном синтезе.

3.12 Реакция Тодда-Атертона

Метод получения диалкиламидофосфатов фосфорилированием аминов диалкилфосфитами в присутствии четыреххлористого углерода и основания.



R = H, Alk, Ar; R' = H, Alk; R'' = Alk, Ar

* C₂Cl₆, C₂Cl₅H, CCl₃Br; ** 2, 6-диметилпиперидин, Na₂CO₃

Схема 29.

Изначально данная реакция была предложена как метод превращения диалкилфосфитов в диалкилхлорфосфаты, однако образующиеся диалкилхлорфосфаты, как правило, очень реакционноспособны, чтобы их можно было выделить. Аналогичным фосфорилирующим действием обладают эфиры алкилфосфонистых кислот, амиды фосфористой кислоты и др.

Подобно аминам фосфорилируются различные спирты с образованием соответствующих эфиров, например:

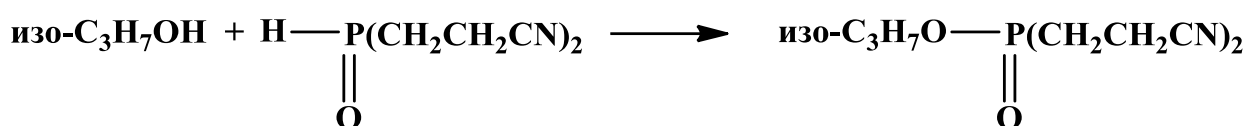


Схема 30.

Данная реакция является одним из наиболее удобных методов синтеза амидов и несимметричных эфиров кислот пятивалентного фосфора.

3.13 Реакция Аппеля

Метод синтеза алкилхлоридов и алкилбромидов из спиртов при их взаимодействии с четырёххлористым либо четырёхбромистым углеродом и трифенилфосфином.



Схема 31.

Главным преимуществом реакции Аппеля является мягкость и нейтральные условия проведения, что позволяет проводить замену гидроксильной группы на галоген в чувствительных к кислотным условиям спиртах.

Основным недостатком реакции Аппеля является необходимость отделения целевого продукта от фосфиноксида, образующегося в стехиометрических количествах, «жесткие» методы разделения, например, дистилляция при достаточно высоких температурах, могут вести к изомеризации или рацемизации термически лабильных галогенидов, а многократная перекристаллизация — к потерям целевого продукта.

В классическом варианте реакции Аппеля используются четырёххлористый углерод или тетрабромметан в сочетании с коммерчески доступным трифенилфосфином, при этом к раствору спирта в четырёххлористом углероде прибавляется трифенилфосфин.

3.14 Реакция Штаудингера

Метод синтеза фосфазенов (иминофосфоранов) взаимодействием азидами и фосфинами (или фосфитами).



Схема 32.

Фосфазены, образовавшиеся в реакции, затем вводятся в дальнейшие превращения. Так, возможно превращение карбонильной группы в иминогруппу действием иминотрифенилфосфоранов:

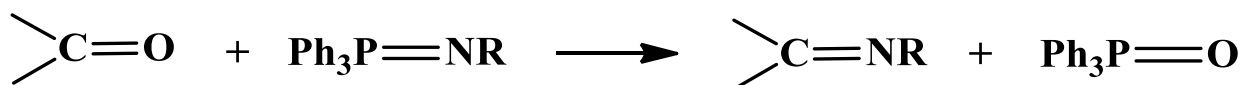


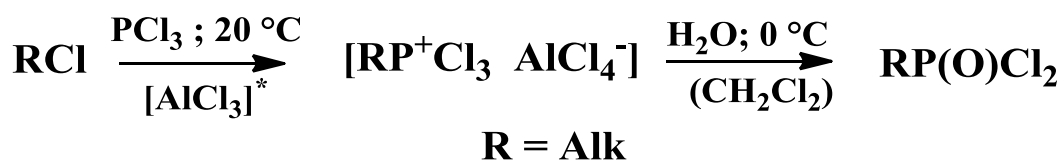
Схема 33.

В реакцию вступают ароматические кетоны и альдегиды, кетены, изоцианаты, сероуглерод, двуокись углерода, перфторкетоны, α -кетокислоты. Также возможен гидролиз фосфазенов, ведущий к образованию амина и фосфиноксида. Этот метод используется в качестве мягкого восстановления азидов в амины (восстановление по Штаудингеру).

В основе реакции лежит нуклеофильное присоединение фосфина по терминальному атому азота азидной группы с образованием фосфазиды, который далее через ряд стадий переходит в соответствующий иминофосфоран.

3.15 Реакция Клея-Киннера-Перрена

Метод получения дигалогенангидридов алкилфосфоновых кислот взаимодействием алкилхлоридов и треххлористого фосфора в присутствии хлористого алюминия с последующим разложением образовавшегося комплекса эквимольным количеством воды.



* $\text{FeCl}_3, \text{NiI}_2, \text{AlBr}_3$

Схема 34.

Восстановление промежуточного комплекса магнием или алюминием в присутствии хлористого калия приводит к алкилдихлорфосфинам.

Аналогично реагируют алкилбромиды и - фториды, полигалогениды, алкиловые эфиры и их галогенпроизводные. Вместо PCl_3 могут быть использованы $\text{PBr}_3, \text{PF}_3$ или дигалогеналкилфосфиты, например:

4. Получение фосфорорганических соединений

4.1 Получение соединений $\sigma 1\lambda 3$

В 1961 году было получено первое соединение однокоординированного фосфора - фосфэтин. Методы получения фосфалкинов зачастую довольно индивидуальны, однако можно выделить несколько, наиболее часто применимых стратегий. Так, используют хлорангидриды карбоновых кислот и трисилилфосфины, при этом при комнатной температуре реакции не протекают, и проводятся при длительном кипячении в диметоксиэтаноле.

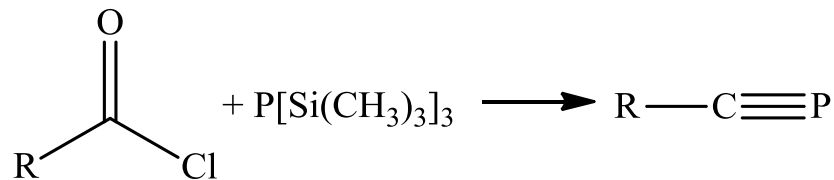


Схема 37.

Для стабилизации используют стерически загруженные заместители, такие как 2,4,6-трисетилбутилфенил. Первоначально протекает реакция с образованием аддукта, содержащего карбонильный углерод у атома фосфора в фосфине и выделением одного эквивалента триметилхлорсилана. Далее протекает 1,3-миграция триметилсилильной группы на атом кислорода с образованием фосфалкена, и только после этого происходит получение соответствующего фосфалкина.

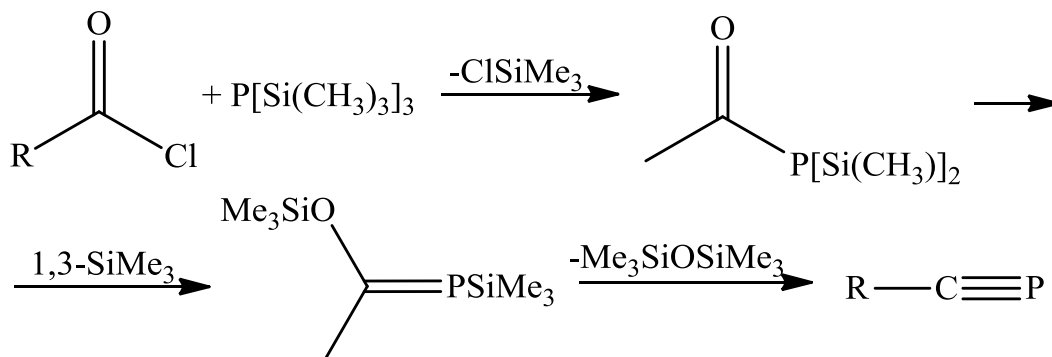


Схема 38.

Реакции соконденсации трихлорида фосфора с пропаргилхлоридом или 1-пропин-1-карбонитрилом в условиях флэш-вакуумного пиролиза протекают с

межмолекулярным отщеплением HCl и делают возможным образование короткоживущих фосфаалкинов, содержащих дополнительные звенья тройной связи, например, 1-фосфа-1,3-бутадиина.



Схема 39.

4.2 Получение соединений $\sigma\lambda\lambda$

Как уже ранее было показано в главе 2.2 существует довольно большое разнообразие соединений трехвалентного двухкоординированного фосфора.

Фосфаалкены довольно удобно получать из монохлор- и дихлорфосфинов, одним из основных условий является наличие водорода у α -атома углерода.

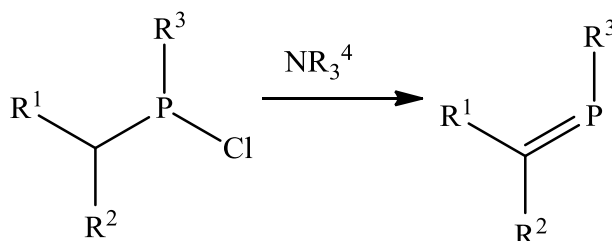


Схема 40.

Основанием, применяемым в данной реакции, зачастую являются амины, например DBU (1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен), DABCO (1,4-диазабицикло[2.2.2]октан) или триэтиламин.

Впервые же фосфаалкен был выделен Беккером в результате реакции схожей с перегруппировкой Брука.

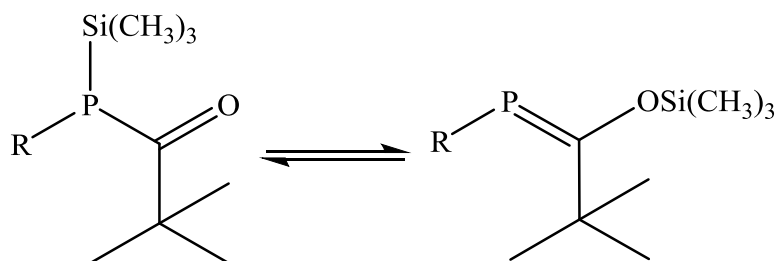


Схема 41.

Еще один методом синтеза является взаимодействие хлорангидридов карбоновых кислот с диметилфосфинами. Реакция протекает с дополнительным образованием связи Si-O.

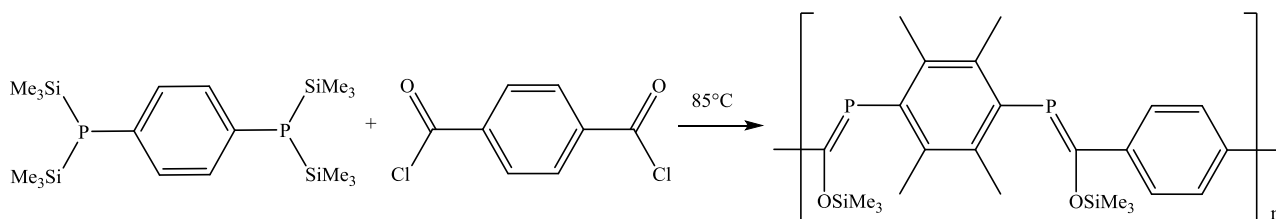


Схема 42.

4.3 Получение соединений фосфора $\sigma 3\lambda 3$

Прежде чем переходить к получению различных классов соединений трехвалентного трехкоординированного фосфора, рассмотрим общие методы получения производных, которые могут быть использованы для дальнейших модификаций.

В первую очередь это соединения фосфора с галогенами, в большинстве случаев используют хлорид фосфора (III), но также встречаются и другие производные: бромид, йодиды и фториды.

Чаще получают по реакции прямого галогенирования красного фосфора соответствующим галогеном.

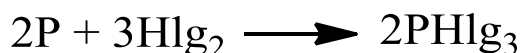


Схема 43.

Однако реакцию фторирования молекулярным фтором не используют. Как и в случае с органическими соединениями, фтор вводят по реакциям обмена, например, с фтороводородом:

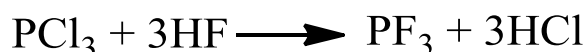


Схема 44.

Либо с фторидами металлов:

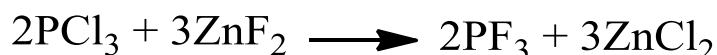


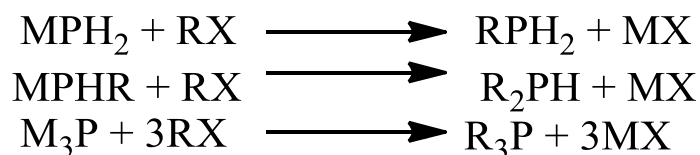
Схема 45.

Хлориды и фториды фосфора получают аналогичным образом.

4.4.1**Получение фосфинов**

Смеси первичных, вторичных и третичных фосфинов можно получить при нагревании йодистого фосфония с алкилгалогенидами и окисью цинка до температуры 150°C.

Одним из наиболее серьезных недостатков описанного метода является невозможность регулировать степень алкилирования, что приводит к образованию смеси фосфинов. Именно для устранения этого недостатка можно использовать метод, основанный на реакции тех же алкилгалогенидов, но уже с фосфидами щелочных и щелочноземельных металлов.

**Схема 46.**

Данные реакции проводят либо в инертных растворителях (ТГФ, эфир, бензол) либо в жидком аммиаке. Выходы соединений достигают 90% от теоретического. В качестве металлов чаще используют литий, натрий, магний, кальций. В этих реакциях, кроме алкилгалогенидов, можно применять также галоидарилы.

Стоит отметить, что при действии эквивалентного количества реагентов Гриньяра на фенилфосфин происходит полное замещение атомов водорода при фосфоре на MgX.

**Схема 47.**

Поэтому для получения третичных фосфинов с использованием реагентов Гриньяра в качестве исходного соединения используют треххлористый фосфор. Кроме того, третичные фосфины были получены и при действии

цинкорганических соединений на треххлористый фосфор. Однако более широкое применение для получения третичных фосфинов нашли реактивы Гриньяра.

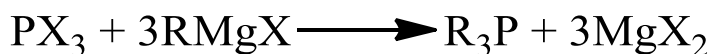


Схема 48.

Реакции проводят в инертной атмосфере, в качестве растворителей применяют ТГФ либо диэтиловый эфир, для лучшего выхода фосфина реактив Гриньяра используют в избытке.

Вместо тригалогенидов фосфора в реакциях с реактивами Гриньяра можно применять полные эфиры фосфористых, фосфонистых и фосфинистых кислот.

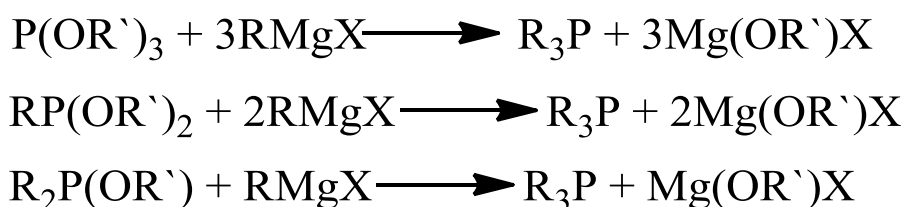


Схема 49.

Кроме того, для получения фосфинов, используют и литийорганические соединения. В настоящее время зачастую именно органические соединения лития применяют чаще, чем реagenты Гриньяра.

Использование п-толиллития может привести к довольно интересной реакции нуклеофильного замещения фенильных групп у атома фосфора трифенилфосфина на пара-толильные.



Схема 50.

Еще одним часто используемым методом получения фосфинов являются реакции восстановления других фосфорорганических соединений. Так фосфины можно получать действием щелочных металлов на четвертичные соли фосфония.

**Схема 51.**

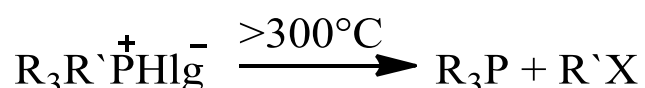
Кроме того, восстановлению подвергаются и другие фосфорорганические соединения, такие как: галоидфосфины, триорганодигалоидфосфораны, сульфиды и оксиды третичных фосфинов, зачастую в качестве восстановителей выступает алюмогидрид лития, реже гидрид натрия.

**Схема 52.**

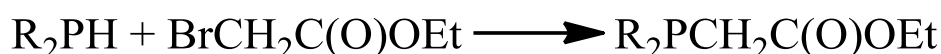
Получение первичных и вторичных фосфинов возможно восстановлением эфиров фосфоновых или фосфиновых кислот. Например, при восстановлении фосфонатов, можно получить соответствующие первичные фосфины.

**Схема 53.**

Галоидные соли четвертичного фосфония могут разлагаться на фосфин и соответствующий органилгалогенид при нагревании выше 300°C.

**Схема 54.**

Фосфины с различными функциональными группами в заместителях получают чаще реакциями алкилирования или арилирования соответствующих первичных или вторичных фосфинов.

**Схема 55.**

Аминофосфины можно получить по реакции треххлористого фосфора с 6 эквивалентами соответствующего вторичного амина. Выделяющийся в ходе

реакции хлористый водород удаляется в виде соли с диэтиламино. Реакция протекает в среде абсолютного эфира при -20° -30°C .



Схема 56.

Таким образом, методы получения фосфинов довольно разнообразны, в данной главе приведена лишь небольшая их часть, более полное содержание и описание синтетических методик можно найти в соответствующих книгах по синтезу органических соединений фосфора.

4.4.2

Получение производных кислот фосфора (III)

Как уже сообщалось в главе 2.3, производные кислот трехвалентного фосфора можно представить в виде двух таутомерных форм. Рассмотрим их на примере фосфористой кислоты:

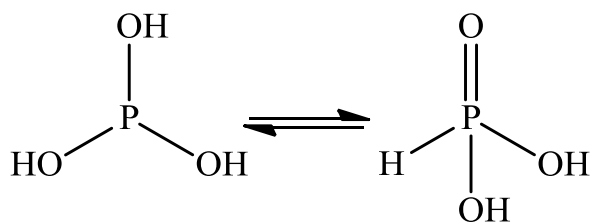


Схема 57.

В соответствии с этим производные фосфористой кислоты можно разделить на несколько групп:

- Моноорганилфосфиты (моноорганилфосфористые кислоты):

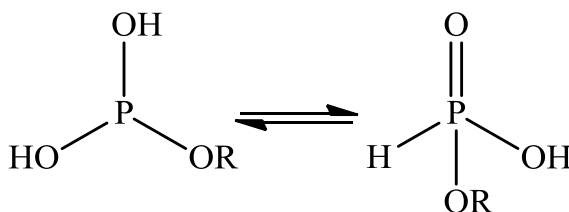


Схема 58.

- Диорганилфосфиты (диорганилфосфористые кислоты):

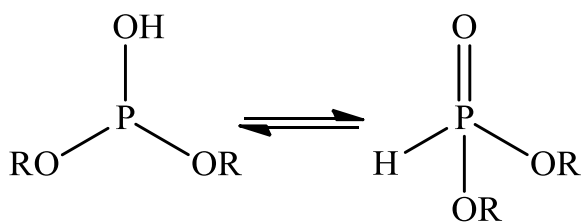


Схема 59.

- Триорганилфосфиты:

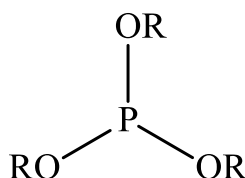


Схема 60.

Соответственно еще к этой группе можно отнести моно и дигалогенангидриды фосфористой кислоты (ОН группа заменена на атом галогена), а также сера- и азотсодержащие аналоги.

Основные реакции получения производных фосфористой кислоты связаны с использованием в качестве исходного компонента треххлористого фосфора; так, органилдихлорфосфиты можно получить путем замещения одного из атомов хлора на соответствующий спиртовой остаток:

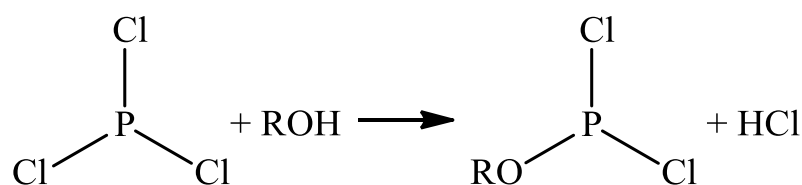


Схема 61.

Для получения диалкил- и триалкилфосфитов зачастую используют одинаковое соотношение треххлористого фосфора со спиртом, 1 к 3. Однако при получении полного эфира в реакции добавляют также три эквивалента третичного амина (например N,N-диалкиланилина) для связывания выделяющегося в процессе реакции хлористого водорода.

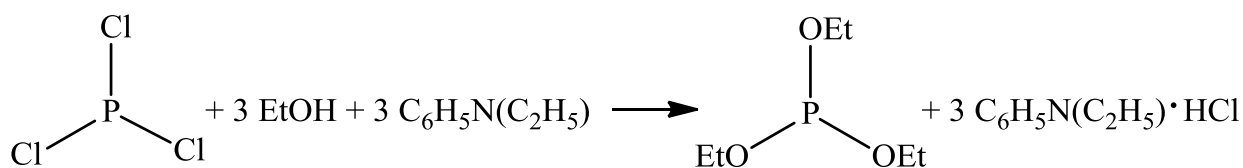


Схема 62.

В случае же когда получают диалкилфосфиты, в ходе реакции протекает кислотный гидролиз с образованием хлористого алкила и OH группы у фосфора, а для удаления HCl и AlkCl используют либо вакуумирование, либо продувку через раствор инертных газов.

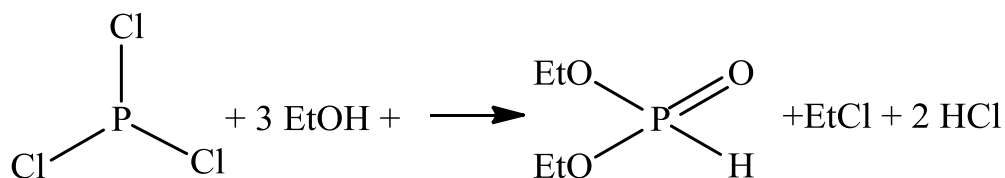


Схема 63.

Высшие диалкилфосфиты с более чем с шестью атомами углерода в алкильном фрагменте удобнее получать через реакции переэтерификации, например, диэтилфосфита. Такие реакции проводят или чистыми высшими спиртами, либо предварительно растворив в них около 10 % (мольн.) натрия.

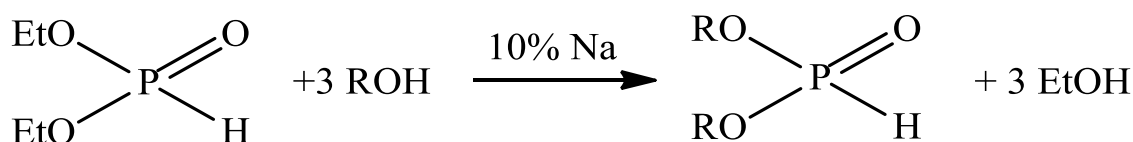


Схема 64.

Получение триарилфосфитов по реакции соответствующего фенола с треххлористым фосфором может проходить и без участия третичных аминов.

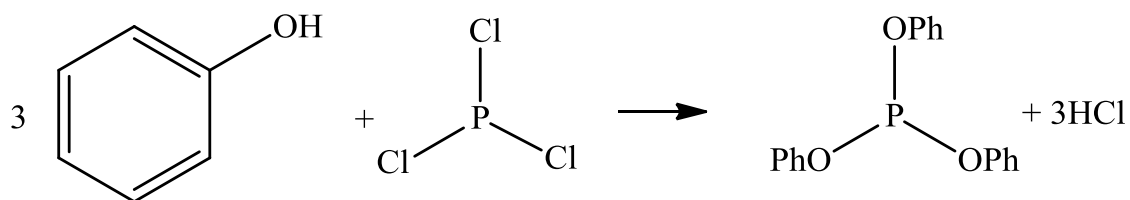


Схема 65.

Хлорангидриды диалкилфосфористых кислот можно получать по обменной реакции между триалкилфосфитом и треххлористым фосфором.

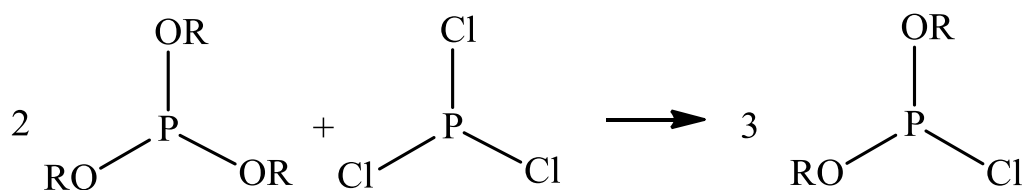


Схема 66.

Производные фосфонистых кислот чаще получают из соответствующих дихлорфосфинов, например, О-алкилфенилфосфониты можно получить по реакции фенилдихлорфосфина со спиртом.

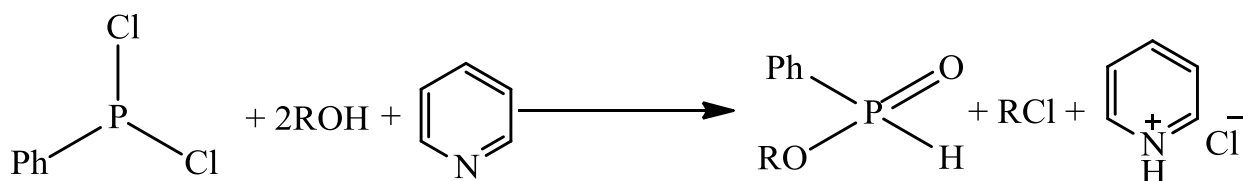


Схема 67.

Стоит отметить, что при использовании фенола в этой реакции, даже при отсутствии третичного амина для связывания хлористого водорода, приводит к образованию О,О-трифенилфосфонита.

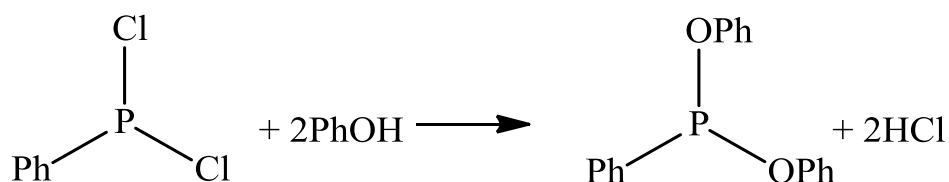


Схема 68.

Дитиофосфониты можно получать по аналогичным методам с использованием двух эквивалентов пиридина для улавливания, выделяющегося HCl.

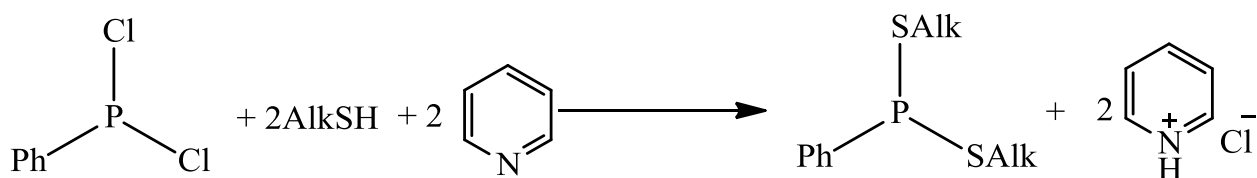


Схема 69.

Довольно интересным методом получения ди(2-хлорэтил)арилфосфинита является реакция арилдихлорфосфина с окисью этилена.

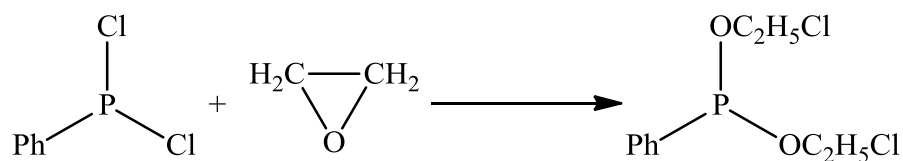


Схема 70.

Методы получения производных фосфинистых кислот довольно разнообразны. Например, переход от производных фосфористой кислоты к фосфинитам довольно легко осуществим. Для синтеза диорганилфосфинитов может быть использованы реакции диалкилфосфитов с реагентами Гриньяра, при этом, если первоначально получить натриевую соль исходного фосфита реакцией с металлическим натрием, то можно использовать 2 эквивалента магнийорганического соединения.

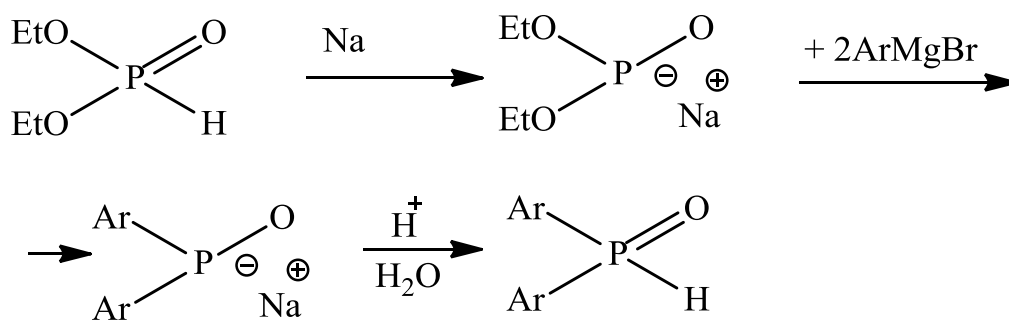


Схема 71.

В случае взаимодействия реагента Гриньяра с самим фосфитом нужно использовать 3 эквивалента, поскольку 1 эквивалент расходуется на реакцию с P(O)H группой. Далее в обоих случаях идет кислотное разложение полученной соли водным раствором кислоты.

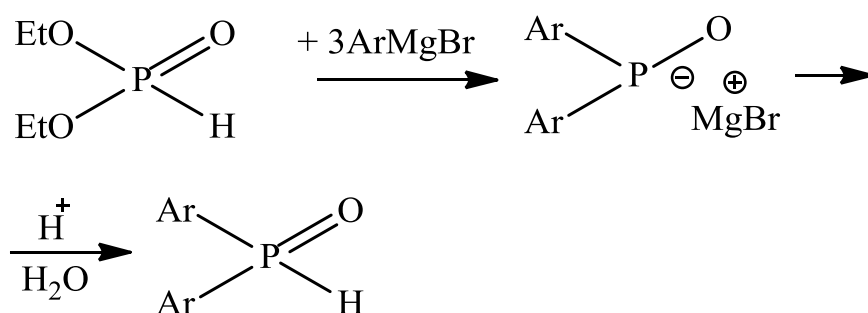


Схема 72.

Производные диорганилтиофосфинистых кислот также могут быть получены взаимодействием с реагентом Гриньяра.

Кроме того, соответствующие диорганилфосфиниты можно получить по реакциям гидролиза диорганилхлорфосфинов в присутствии третичных аминов для связывания выделяющегося хлороводорода.

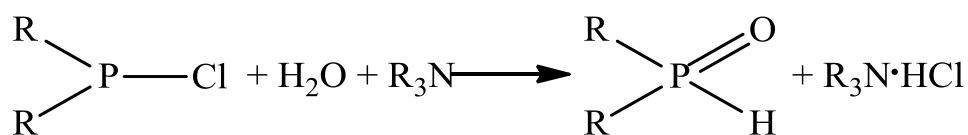


Схема 73.

Диарилфосфинистые кислоты можно получить при пропускании сухого воздуха через раствор диарилфосфина.

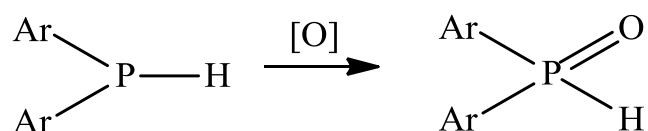
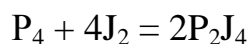


Схема 74.

4.4 Получение фосфониевых производных

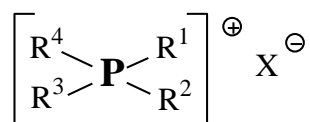
Иодид фосфония PH_4I был первой фосфониевой солью, синтезированной в 1817 году Х.Биллардьером при взаимодействии PH_3 и HI . Позже в 1930 году был предложен более удобный способ синтеза этого соединения. К раствору белого фосфора в сероуглероде добавляли йод, позже после удаления сероуглерода к реакционной смеси добавляли воду в стехиометрическом количестве.



Иодид фосфония – кристаллическое вещество, легко возгоняется. Хлорид и бромид фосфония при комнатной температуре являются газами.

Четвертичные фосфониевые соединения $[\text{R}_n\text{PH}_{4-n}]^+\text{X}^-$, где $\text{R} = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}$, алкенил, $\text{C}(\text{O})\text{R}$, COOR , а X^- - анион (например, Hlg^- , OH^- , RO^- , NO_3^- , BF_4^- и др.). Часто это кристаллические вещества, растворимые в полярных растворителях. Простейшие соли фосфония $\text{H}_4\text{P}^+\text{X}^-$, а также соли, содержащие один или два органических радикала легко гидролизуются и диссоциируют при нагревании.

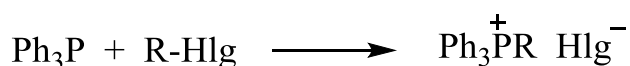
Наиболее устойчивые из известных фосфониевых солей - четвертичные соли, которые содержат четыре органических радикала:

**Схема 75.**

Электроны атома фосфора находятся на sp^3 - гибридных орбиталях, образующих четыре ковалентные связи с атомами или группами R.

4.4.1 Основные методы синтеза

К наиболее популярному методу синтеза фосфониевых солей стоит отнести алкилирование третичных фосфинов. Данный процесс позволяет с хорошими выходами получать фосфониевые соли при условии доступности соответствующих фосфинов и галогенидов, но зачастую требует применения достаточно высоких температур (100 °С и более). Йодметан легко алкилирует третичные фосфины уже при 20 °С.

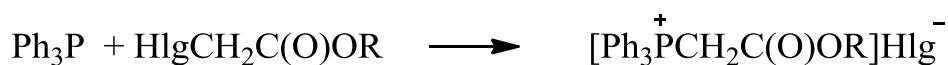


R = H, Alk, Ar.

Hlg = Cl, Br, I.

Схема 76.

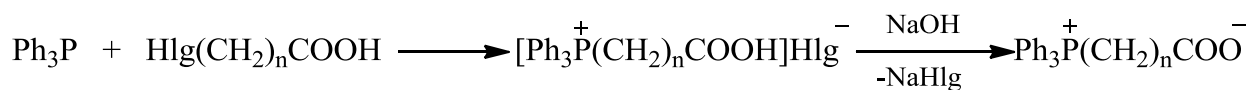
Помимо галоидных алкилов с целью получения фосфониевых солей в реакцию с третичными фосфинами можно вовлекать галогенкарбоновые кислоты и их сложные эфиры.



R = Alk, Ar

Схема 77.

Данная реакция примечательна тем, что с ее помощью можно осуществить синтез карбоксилатных фосфабетаинов.

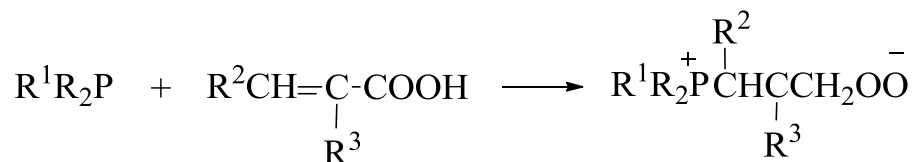


n = 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9.

Hlg = Cl, Br.

Схема 78.

Фосфобетаины также возможно получить в результате одностадийной реакции нуклеофильного присоединения третичных фосфинов к непредельным карбоновым кислотам.



$\text{R} = \text{R}^1 = \text{Ph}, \text{Bu}, \text{C}_6\text{H}_{11}$;

$\text{R} = \text{Ph}, \text{R}^1 = \text{Me}$;

$\text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Ph}, -\text{COOH}$;

$\text{R}^3 = \text{H}, \text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{COOH}$.

Схема 79.

4.5 Получение соединений фосфора $\sigma 5\lambda 5$.

Фосфораны можно получить из третичных фосфинов или фосфиноксидов с помощью молекулярного хлора.

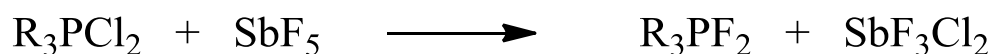
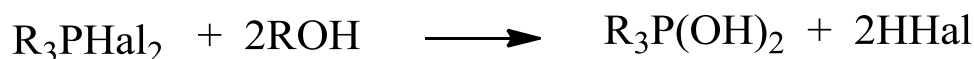
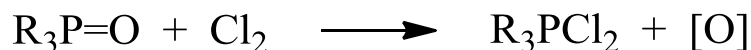
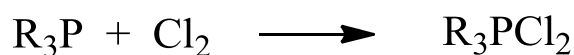


Схема 80.

Алкоксипроизводные фосфоранов, как правило, менее устойчивы и легко переходят в фосфаты.



Схема 81.

Наиболее устойчивы спиро-фосфораны.

83

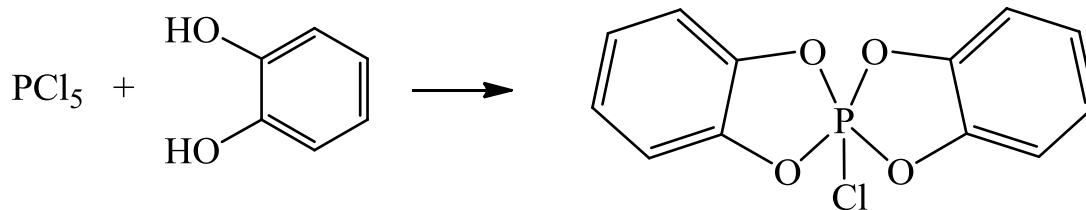


Схема 82.

4.6 Получение соединений фосфора σ6λ5

Наиболее устойчивые – циклические фосфораты.

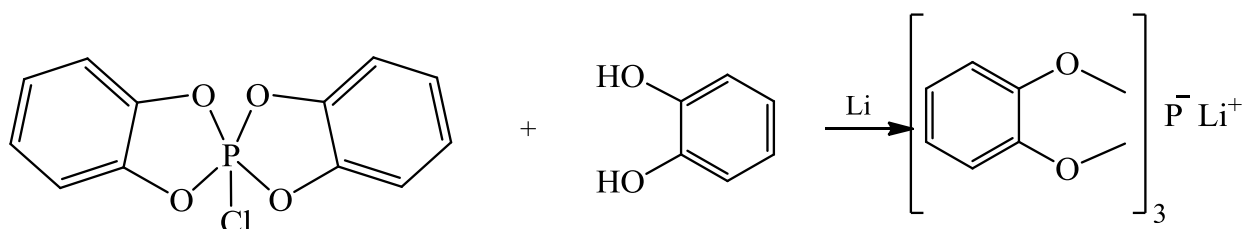


Схема 83.

Фосфораты можно получить на основе пентахлорида фосфора и трифенилфосфиноксида, либо на основе 2-гидроксибензофенона.

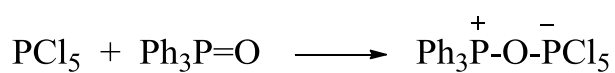


Схема 84.

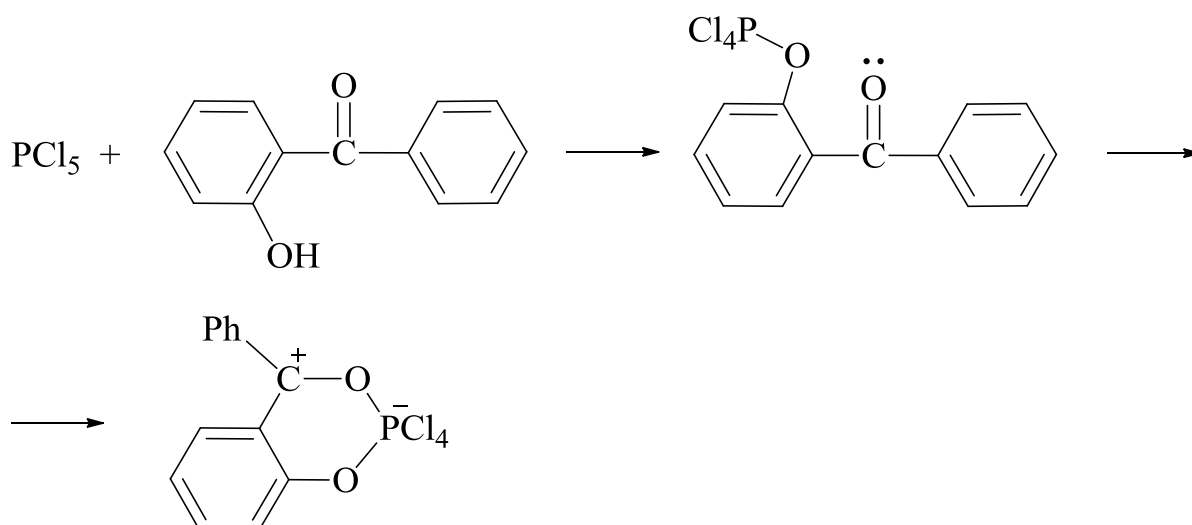


Схема 85.

Осуществить синтез фосфатов можно также на основе имидов.

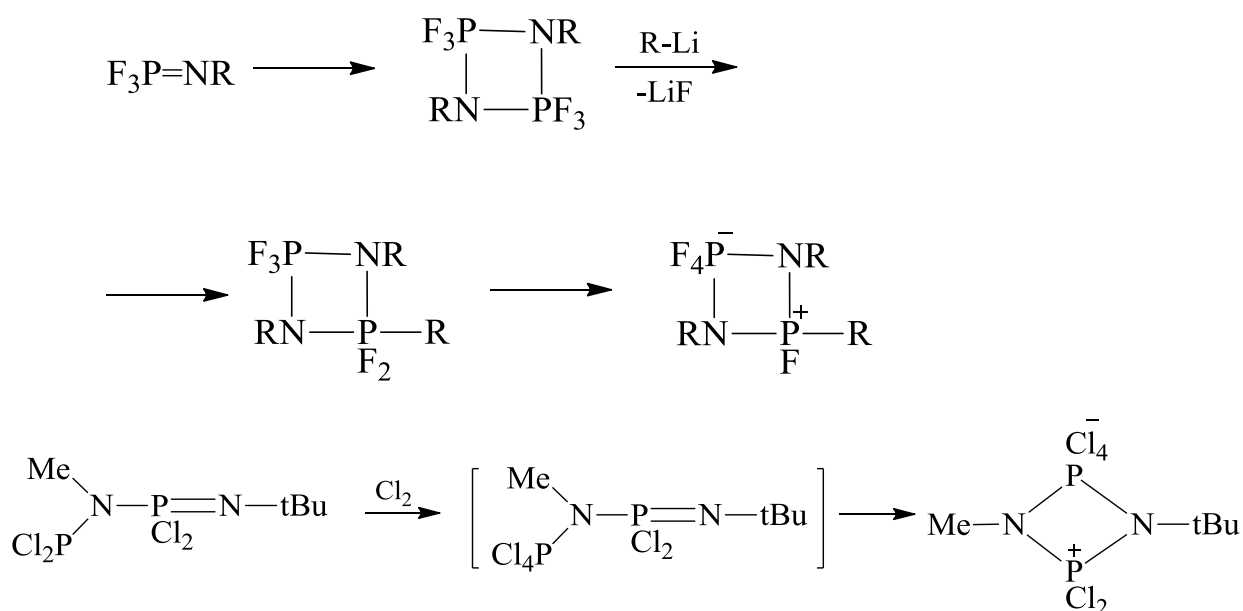


Схема 86.

4.7 Способы получения некоторых гетероциклических соединений фосфора.

Простейшие фосфорсодержащие гетероциклы – фосфираны можно получить в результате взаимодействия вицинальных дигалоидалканов с дигидрофосфидами или органофосфидами щелочных металлов в жидком аммиаке при сильном охлаждении.

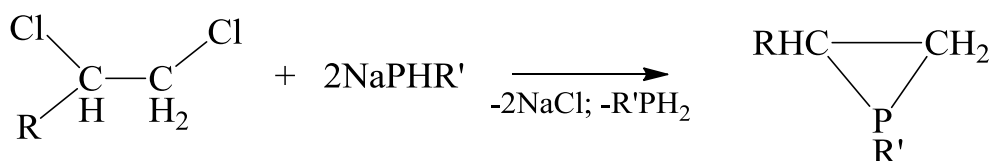


Схема 87.

Фосфетаны возможно получить на основе бис-галогеналканов и моноалкилфосфинов.

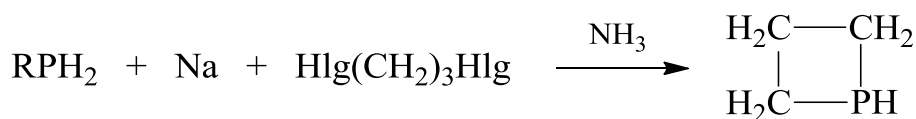


Схема 88.

Также известен метод синтеза, заключающийся в восстановлении соответствующих окисей трихлорсиланом.

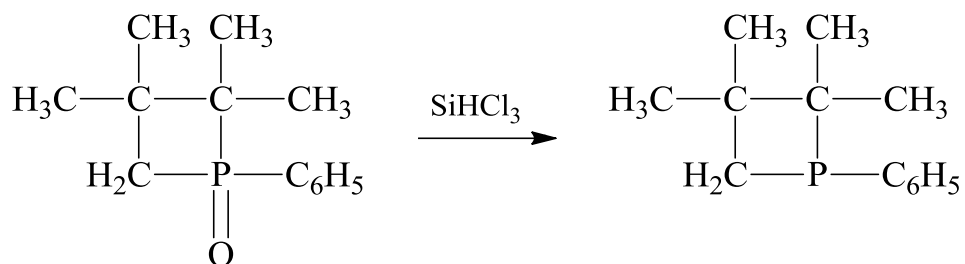


Схема 89.

Фосфоланы образуются по реакции первичных фосфинов или органофосфидов лития с 1,4-дихлор- или 1,4-дибромбутаном в среде бензола.

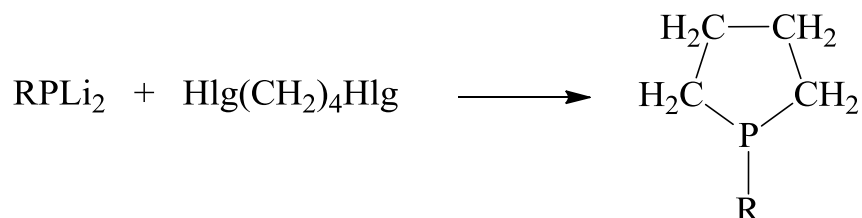


Схема 90.

4.8 Основные методы получения тиопроизводных

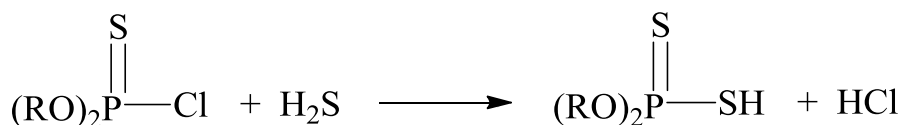
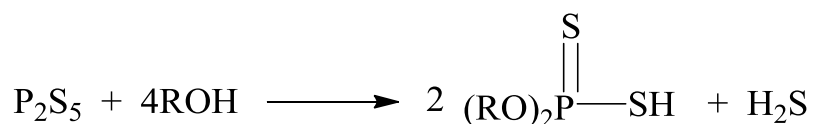


Схема 91.

Большую практическую значимость имеет реактив Лоуссона, замещенный дитиофосфетан, использующийся в качестве тионирующего агента в органическом синтезе. Данный реактив синтезируют взаимодействием эквивалентных количеств пентасульфида фосфора и анизола, реакция идет при нагревании с обратным холодильником при температуре кипения анизола.

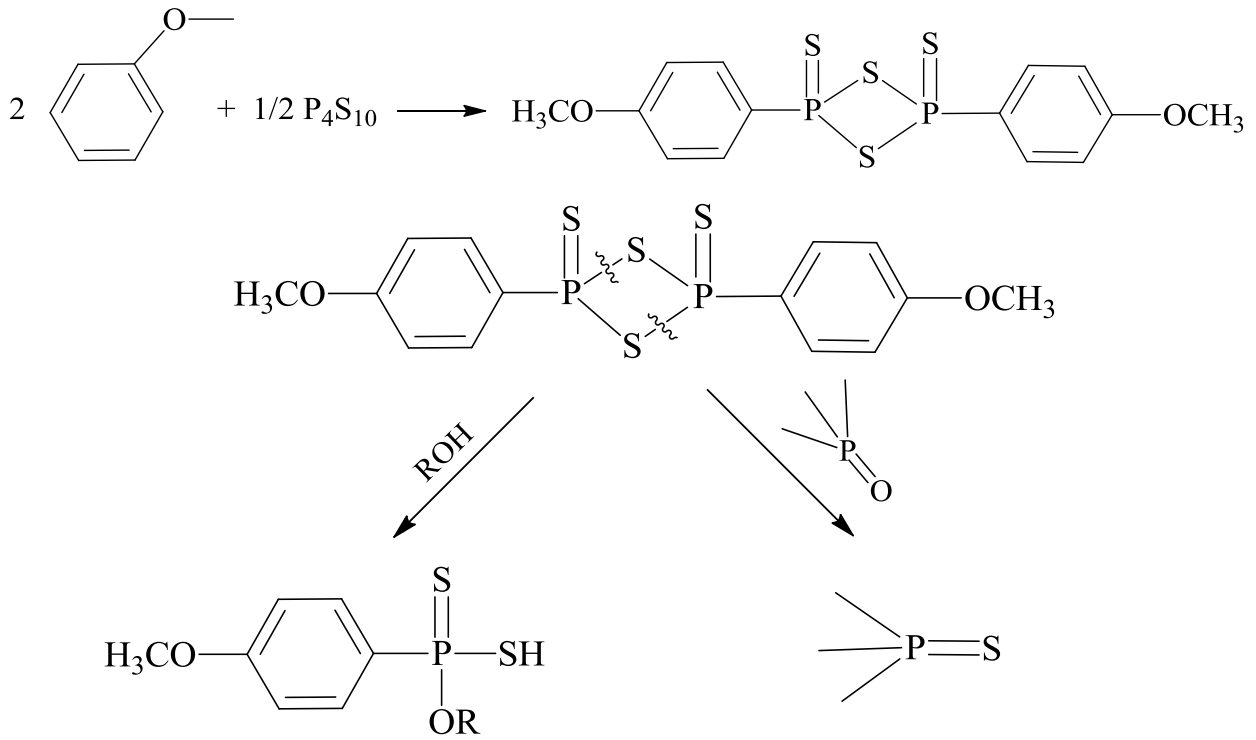
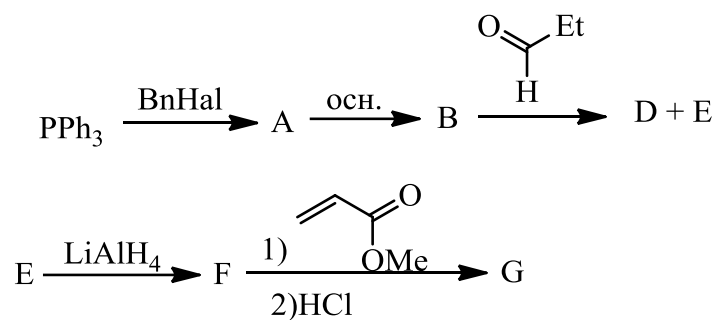


Схема 92.

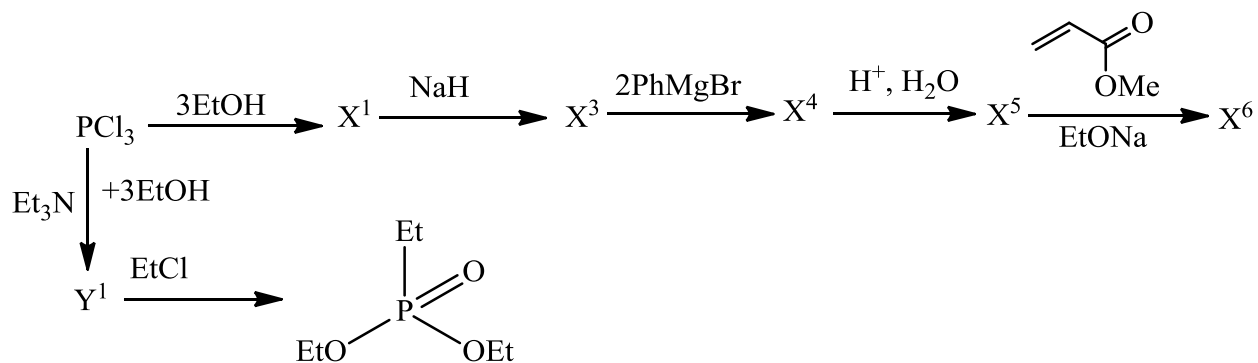
5. Задачи

Задание 5.1

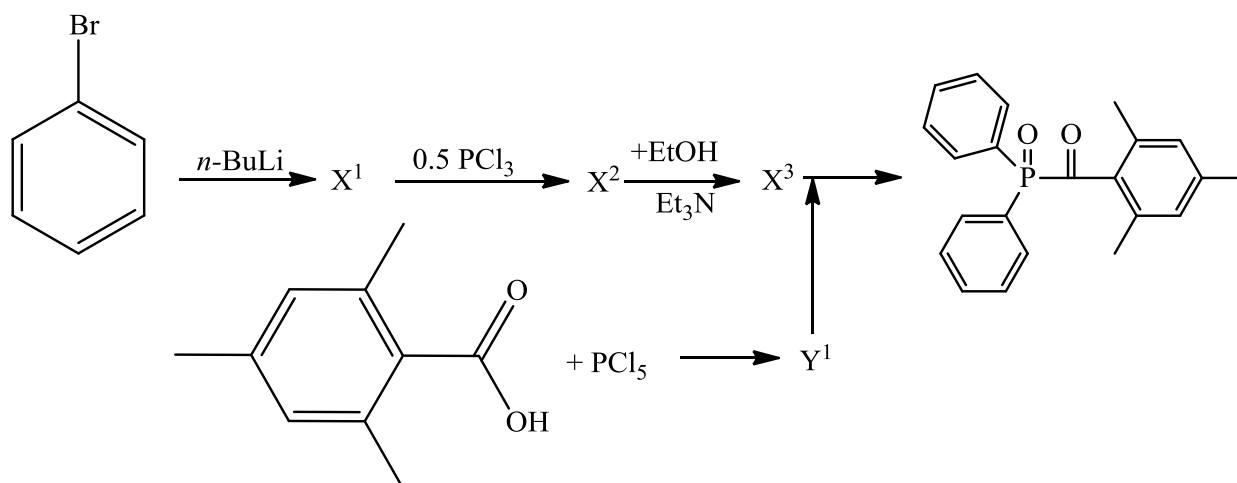


Соединение D не содержит фосфора

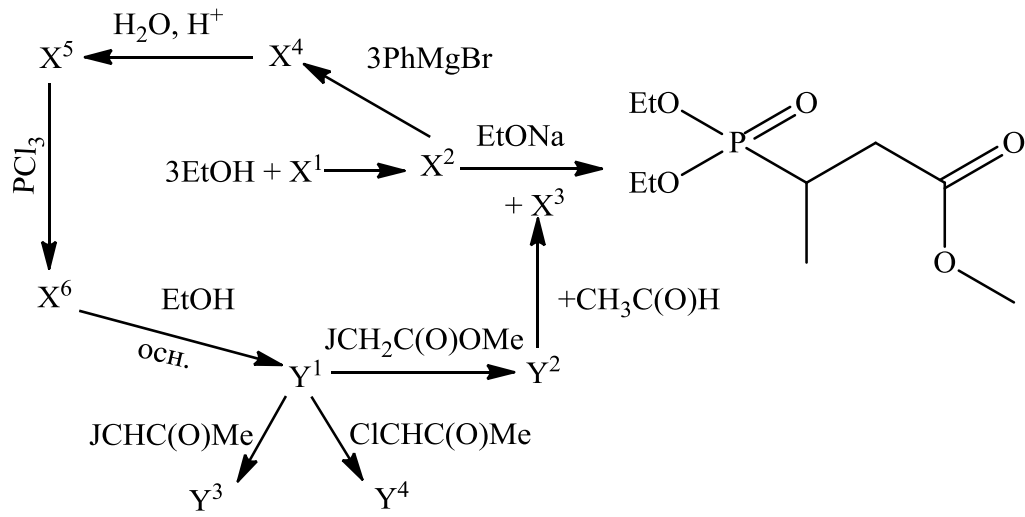
Задание 5.2



Задание 5.3



Задание 5.4



6. Ответы к заданиям

Задание 2.1.1.

Третбутилфосфаэтин вторбутилфосфаэтин	2,4,6-Триметилфенил-1- фосфаэтин Циклогексил-1- фосфаэтин	триметилсилифосфаэтин 1-метилциклогексил-1- фосфаэтин
--	--	---

Задание 2.2.1.

Р-хлор-N- бензилиминофосфин	Р-фенил-С,С- диметилфосфааллен	1,2-дифенилдифосфен
Р-этил-N-п- хлорфенилиминофосфин	Р-фенил-С- хлорфосфаэтен	1-фенил-2- бензилдифосфен

Задание 2.3.1.

Трифенилфосфин Диметилфенилфосфин	1,3- бис(дифенилфосфино)пропан Метилпропилфенилфосфин (В зависимости от пространственного расположения заместителей в молекуле могут быть (R)- и (S)-изомеры)	Трис(3- фторфенил)фосфин Трис(пентафторфенил) фосфин
--------------------------------------	--	---

Задание 2.3.2.

Диэтилфосфит	О,О-диэтил- изопропилфосфонит	Триэтилфосфит
--------------	----------------------------------	---------------

Бис(3,5- диметилфенил)фосфинит	О,О-дитретбутил- этилфосфонит	Тритретбутилфосфит
-----------------------------------	----------------------------------	--------------------

Задание 2.4.1.

Дифенилметилэтилфос- фоний триiodид	3-трибутилфосфонио пропаноат (трибутилфосфоний- этилкарбоксилат)	2- (карбоксиэтил)трифенилфос- фония хлорид
Тетраэтилфосфоний нитрат	3- (трифенилфосфонио)бу- таноат	3- (карбоксипропил)триметилф- осфония бромид

Задание 2.5.1.

Трифенилфосфиноксид	О- фенилдипропилфосфина т	Трипропилфосфат
Дифенилпропилфосфинокс- ид	О,О- дипропилбензилфосфон ат	Бензилдипропилфосфа- т

Задание 2.5.2.

Этилидентрибутилфосфо- ран	Этилид трибутилфосфон ия	Метилиденбутилдифенилфосфо- ран
-------------------------------	--------------------------------	------------------------------------

Задание 2.6.1.

Пентафенилфосфоран	Триметилдихлорфосфора н	Трифенилбромхлорфосфор ан
Пентафеноксифосфор ан	Трибензилдихлорфосфор ан	Трифенилдиметилфосфора н

Задание 2.7.1.

Тетраметилфосфон ий гексаклорфосфорат	Диметилизопропилхлорфос фоний гексабромфосфорат	1- метоксипропилтрихлорфос фония гексахлорфосфорат
Триметилэтилфосф оний гексабромфосфорат	Дибромизопропилметилфос фоний гексахлорфосфорат	1-метокси-3- бромпропилтрихлорфосфо ния гексахлорфосфорат

Задание 2.8.1.

1-Фенилфосфетан	2-Этилфосфиран	1-метилфосфоринан
1-Бензилфосфолен	2,3-диэтилфосфиран	1,3,5- триметилфосфоринан

Задание 2.9.1.

Триэтилтионфосфат О,О,S- триэтилтиофосфат	О,О-диметил-О,п- нитрофенилтиофосфат (Тиофос) Трифенилтионфосфат	Трифенилфосфинсульфид Метилдифенилфосфинсульфид
---	---	--

7. Список литературных источников

1. Кормачев В.В.; Федосеев М.С. Препаративная химия фосфора: Монография. Пермь: УрО РАН, 1992.
2. Regitz M. Phosphaalkynes: New Building Blocks in Synthetic Chemistry// Chem. Rev. 1990. 90, p. 191-213.
3. Quin L. D. A Guide to Organophosphorus Chemistry, John Wiley & Sons, Inc. (US) 2000, p. 408.
4. Кирби, А.; Уоррен, С. Органическая химия фосфора. 1971, М.: «МИР», 400 с.
5. Пурдела Д.; Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. 1972 М.: «Химия», 752 с.
6. Engel R.; Iolani Cohen J. Synthesis of carbon – phosphorus bonds 2nd ed. CRC Press (US), 2004, p. 187.
7. Галкина И.В., Бахтиярова Ю.В., Галкин В.И. Элементоорганические бетаины. (Издание 2-е, дополненное)/ Казань, - Изд-во КГУ.- 2007.- 49 с.
8. Коваленко Л. В. К562 Химия и биологическая активность фосфорорганических соединений: учеб. пособие / Л. В. Коваленко, М. С. Ощепков, И. Н. Соловьева. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. - 156 с.
9. Черкасов Р.А. Элементоорганические соединения: интеграция химии на современном этапе// Соросовский Образовательный журнал. 1997. - Т. 5. - С. 30-34.
10. Черкасов Р.А. Реакция Кабачника-Филдса: синтетический потенциал и проблема механизма / Р.А. Черкасов, В.И. Галкин// Успехи химии, 1998. 67 (10), с. 940–968.

Учебное пособие было написано при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-73-10036.

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

А.В. Ильин, С.Р. Романов

ОСОБЕННОСТИ НОМЕНКЛАТУРЫ И ИМЕННЫЕ РЕАКЦИИ
ФОСФОРОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Подписано к печати 26.12.2022.

Формат 60x84^{1/16}. Бумага офсетная.

Гарнитура «Таймс». Печать цифровая.

Усл. печ. 5,41 л. Печ. 5,81 л. Тираж 100 экз. Заказ № 301.

420111, Казань, Дзержинского, 9/1. Тел.: 8–917–264–84–83.

Отпечатано в редакционно–издательском центре «Школа».

E-mail: ric-school@yandex.ru

ISBN 978-5-00162-745-6



9 785001 627456

