

ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS

E. E. NIFANTIEV

The nature of the organophosphorus compounds are addressed in this paper. The description of their electronic structure and main chemical properties are also given. The importance of organic derivatives of phosphorus for vital functions and their significance for practice are shown.

Рассмотрены вопросы становления химии фосфорорганических соединений, дана характеристика их электронного строения и главнейших химических свойств. Показана важность органических производных фосфора для жизнедеятельности организмов. Приведены данные их практической значимости.

ФОСФОРОГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Э. Е. НИФАНТЬЕВ

Московский государственный педагогический университет им. В.И. Ленина

ВВЕДЕНИЕ

В 1811 году П. Вокленд выделил из мозговой ткани липид лецитин, оказавшийся первым идентифицированным фосфорорганическим продуктом. Через 35 лет были синтезированы метилфосфины — первые неприродные вещества, молекулы которых содержали фосфор. Конечно, эти результаты имели принципиальное значение, однако они не смогли в то время стимулировать углубленное изучение новых веществ. Такая работа началась значительно позднее, лишь на грани XIX и XX веков немецким химиком А. Михаэлисом и нашим соотечественником А.Е. Арбузовым, которые заслуженно считаются отцами химии фосфорорганических соединений [1, 2].

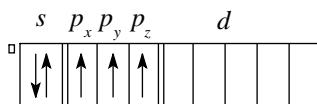
Сегодня органические соединения фосфора активно исследуют во всех основных научных центрах мира, что определяется их химическими достоинствами, важностью для жизнедеятельности организмов и широкими возможностями практического использования в промышленности, сельском хозяйстве и сфере быта. Необходимо отметить и то, что среди этих соединений имеются продукты, без которых человек не мог возникнуть и не может жить, и яды, способные погубить человека. Первое из перечисленных обстоятельств обычно забывают, а второе энергично муссируют малообразованные люди, в том числе некоторые работники средств массовой информации. В связи со сказанным актуальной является задача не отстраняться от химии фосфорорганических соединений, а знакомиться с ней. Современные люди должны знать о биологических функциях этих веществ, о химических особенностях их основных классов, о правилах использования.

МИР ФОСФОРОГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. СТРУКТУРНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

Атом фосфора имеет богатые возможности завязывания химических связей, благодаря чему он образует большое число молекулярных систем, в которых варьируются его валентность, координационное число, степень окисления. Интересно отметить, что вопрос о вариабельности типов и видов производных фосфора активно обсуждается в литературе и на встречах специалистов. Так, последняя международная конференция по химии фосфора (13 Международная конференция по химии фосфора,

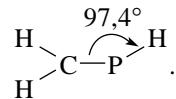
Иерусалим, июль 1995 года) открылась лекцией одного из лидеров современной химии элементоорганических соединений профессора Р. Холмса, которую он назвал “Горизонты химии фосфора”.

Кратко рассмотрим структурные возможности фосфора, опираясь на классические представления о строении его атома. Фосфор является пятнадцатым элементом Периодической системы, находится в пятой группе. Валентные электроны этого атома $3s^2$ и $3p^3$ описываются такой схемой:

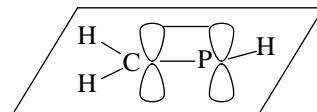


Очевидной является возможность атома фосфора образовывать три σ -связи за счет своих неспаренных $3p$ электронов. При этом его валентная оболочка принимает три электрона от присоединяющихся атомов. Теперь она содержит восемь электронов, то есть устойчивую конфигурацию аргона. В качестве партнеров построения σ -связи выступают атомы H, C, Cl, O, N и многие другие, при этом возникают молекулы вида $:PA_3$. Две точки у фосфора в этой формуле обозначают неподеленную электронную пару s^2 . Для проверки правильности наших рассуждений обратимся к структурному анализу. Если мы побудим фосфор завязывать три связи за счет орбиталей p_x , p_y и p_z , которые взаимно перпендикулярны, то можно предполагать, что три связи P–A также будут взаимно перпендикулярны или близкими к таковым. Другими словами, валентные углы A–P–A будут близкими к прямым. Так ли это на самом деле? Для PH_3 эти углы составляют $93,5^\circ$ (неплохое приближение). Следовательно, наше предположение о строении получает экспериментальное подтверждение. Некоторое увеличение валентных углов объясняется тем, что атомы водорода и электроны связей P–H взаимно отталкиваются в пространстве. При переходе к другим атомам A отталкивание увеличивается, что является естественным. Так, для PF_3 угол F–P–F уже достигает $98,2^\circ$.

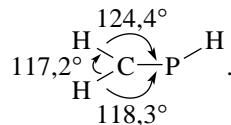
Мы познакомились с соединениями, относящимися к системам PA_3 , молекулы которых являются пирамидальными. К настоящему времени они все-сторонне исследованы. Интересно, что долгое время предполагалось, будто бы только такими могут быть производные трехвалентного фосфора. Однако это мнение оказалось ошибочным: в середине шестидесятых годов были синтезированы первые представители второго вида систем A–P=B. В молекулах этих соединений атом фосфора имеет координационное число два. Простейшим представителем нового вида является фосфоалкен $HP=CH_2$. Его образование можно представить себе таким образом. Атом фосфора за счет орбиталей p_x и p_y образует σ -связи с атомами водорода и углерода. Сказанное согласуется с геометрией молекулы, изученной методом микроволновой спектроскопии:



Мы видим, что угол H–P–C близок к прямому. Важно и то, что все атомы лежат в одной плоскости. Такое их расположение определяется образованием π -связи за счет перекрывания p_z -орбиталей атомов фосфора и углерода:

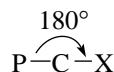


Соответственно сказанному, углы H–C–H и H–C–P отвечают гибридизации sp^2 атома углерода. Тонкой особенностью структуры является различие двух углов H–C–P. Тот из них, который примыкает к углу C–P–H – больший, что определяется отталкиванием фрагментов C–H и P–H:

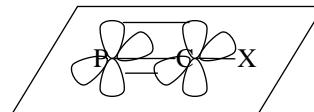


Многие соединения двухкоординационного фосфора, в том числе рассматриваемый фосфалкен, проявляют тенденцию к полимеризации или другим реакциям, приводящим к производным трехкоординационного фосфора. Однако системы A–P=B, склонные к сопряжению или содержащие в своем составе разветвленные радикалы, являются стабильными продуктами, которые активно изучаются во многих лабораториях.

Еще один вид производных трехвалентного фосфора составляют так называемые фосфалкены $P\equiv C–X$. В этих структурах p_x орбиталь фосфора образует σ -связь с атомом углерода, находящимся в третьем валентном состоянии. Такое положение подтверждается фактом линейности систем:

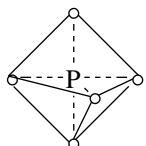


Оставшиеся орбитали фосфора p_y и p_z перекрываются с соответствующими орбиталью соседнего атома углерода, образуя дополнительно две π -связи:

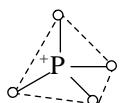


Эти соединения можно рассматривать как аналоги ацетиленов и нитрилов. Подобно нитрилам, они проявляют очень слабую основность из-за того, что неподеленная электронная пара атома фосфора располагается на сферической s -орбитали. Отметим такой же характер неподеленных пар фосфора и в молекулах фосфоалкенов.

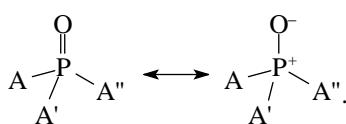
Системы с однокоординационным фосфором разнообразны по устойчивости и другим свойствам. Если величина X мала, например, представлена водородом или метилом, то такие вещества легко полимеризуются. Если же X имеет большой объем (фенил, трет-бутил), то система стабильна и представляет ценность для исследования. При образовании органических производных фосфор может проявлять и высшие валентности. В этом случае необходимо принимать во внимание возможность глубокой реорганизации его электронной оболочки. Так, постулируется склонность атома фосфора возбуждаться с распариванием электронной пары $3s^2$ и перенесением одного электрона на уровень $3d$. В этом случае фосфор может создавать пять ковалентных связей, используя гибридные sp^3d -орбитали, что и проявляется экспериментально, например, в молекулах PF_5 и так называемых органических фосфоранах PA_5 . В рассматриваемом случае молекулы многих фосфорных соединений представляют собой тригональные бипирамиды. В центре этих фигур находится атом фосфора, два заместителя располагаются как бы в полюсных позициях, они называются апикальными (аксиальными), оставшиеся три располагаются в перпендикулярной плоскости и называются экваториальными:



Если атом фосфора теряет электрон, то образуется конфигурация тетраэдра. В центре тетраэдра располагается положительно заряженный фосфор:



Такая конфигурация характерна для солей, родственных солям тетразамещенного аммония и называемых фосфониевыми или квазифосфониевыми, а также для фосфорильных и подобных им соединений. Фосфорильными соединениями называются системы, в молекулах которых имеется группа, напоминающая карбонильную, ее электронное строение промежуточно между двух граничных структур:



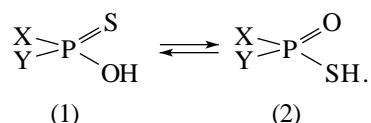
Заметим, что молекулярные тетраэдры могут иметь вместо кислорода серу, селен, азот и другие атомы. Атом фосфора может и принимать электрон, что имеет своим следствием появление молекулярных конструкций с шестью ковалентными связями $P-A$. Она октапирамидальная. Все приведенные вы-

ше виды органических производных пятивалентного фосфора хорошо исследованы. Они разнообразны по химической природе: заместителями A при атоме фосфора могут быть углеводородные радикалы, аллокси- и амидогруппы, атомы галогенов, водорода и др. В некоторых случаях два или несколько заместителей A замыкаются в циклические системы; здесь мы сталкиваемся с фосфорсодержащими гетероциклами.

В настоящей статье рассматриваются главным образом системы, в молекулах которых содержится только один атом фосфора. Между тем, сегодня известно много примеров более сложных производных, включающих фрагменты $P-P$ и еще более сложные построения. Такие вещества целесообразно рассматривать отдельно.

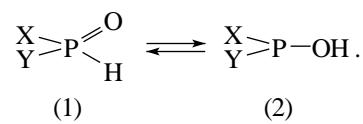
ТАУТОМЕРИЯ ФОСФОРОГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

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



На положение таутомерного равновесия влияет структура соединения, то есть природа заместителей X и Y и растворитель. Так, тиофосфиновые кислоты (X и Y – углеводородные радикалы) в спирте и воде обычно представлены почти полностью формой 1;monoэфиры фосфоновых кислот (X – углеводородный радикал, Y – аллоксигруппа) в этих же растворителях существуют в виде смесей форм при преобладании 1. В то же время для диэфиров тиофосфорной кислоты (X и Y – аллоксигруппа) положение кардинально изменяется – преобладает форма 2. В неполярных растворителях, например, в бензоле, почти все тиокислоты представлены формой 1. Фундаментальное изучение этой проблемы проведено академиком М.И. Кабачником [3].

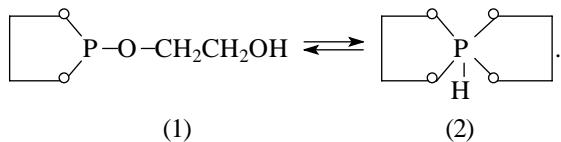
Важное значение имеет таутомерия гирофосфорильных соединений:



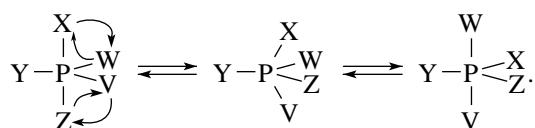
В основном эти вещества представлены формой 1; между тем, при переходе от обычных структур к системам с электроноакцепторными заместителями X и Y начинает проявляться форма 2. В случае, когда эти заместители проявляют очень сильную

электроноакцепторность (например, CF_3), вещества существуют только в форме 2.

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



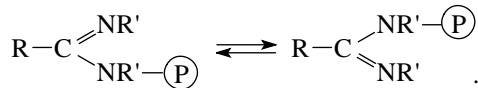
Аналогично построенные γ -оксипропилфосфиты также являются таутомерными системами, однако форма 2 в равновесии представлена меньше. Рассмотренный тип обратимой изомеризации относится к хорошо известной кольчато-цепной таутомерии, широко распространенной в органической химии; напомним, что такая таутомерия характерна для моносахаридов. Большое внимание в настоящее время уделяется взаимным переходам производных пентакоординированного фосфора (фосфоран). Так, форма 1 может превратиться в форму 2 и обратно по такому предлагаемому пути — обмен местами двух пар заместителей:



Подобные процессы могут происходить много-кратно, вовлекая в перемещения все заместители у фосфора. Благодаря такому перемещению может происходить рацемизация оптически активных фосфоранов и другие важные явления. Скорость изомеризации определяется природой заместителей, температурой и растворителем. Особое положение занимает изомеризация фосфоранов с одинаковыми заместителями, скажем, PF_5 . В этом случае вещество как бы превращается само в себя.

Как же можно следить за этим процессом? При влечем F¹⁹ ЯМР-спектроскопию. Дело в том, что при понижении температуры возможно достижение такого положения, когда молекулы PF₅ не изомеризуются. В этом случае по своим спектральным параметрам аксиальные (их два) и экваториальные (их три) фторы различаются, и спектр состоит из двух расщепленных сигналов. При повышении температуры спектральная картина сначала теряет свою четкость, а затем резко упрощается до одной линии. Наблюдаемые события объясняются изменением положения ядер фтора, в конечном случае они полностью усредняются между собой — молекула как бы становится живой. Подобные миграционные явления открыты и для случая перемещения фосфорной части молекулы относительно некоего стабильного остова. Для иллюстрации приведем

случай обратимой изомеризации фосфорилированных амидинов:



Два последних примера знакомят нас с так называемой вырожденной изомеризацией, изучение которой дало много для развития теоретической химии [4].

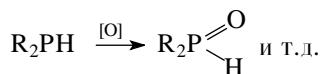
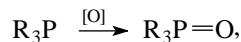
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Нами уже были рассмотрены основные типы и виды фосфорорганических соединений, характеризующиеся спецификой электронного строения фосфорного центра своих молекул. Эта классификация имеет как бы базовое значение и лишь частично решает вопрос классификации веществ. В практической работе специалисты выделяют большое число классов соединений, которые часто имеют много общего с другими классами, но в тоже время существенно различаются между собой по важным химическим особенностям. Эти классы часто подразделяются на подклассы и т.д. Заметим, что в связи с "молодостью" фосфорорганической химии и очень быстрым накоплением материала разделение веществ на классы еще не подчиняется каким-то строгим правилам. Поэтому здесь можно отметить разнобой, который, однако, не мешает продуктивной работе профессионалов. Более подробно познакомиться с принципами классификации и номенклатуры фосфорорганических соединений можно в [5, 6].

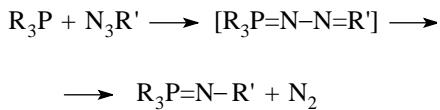
Фосфины

Выделяют третичные (1), вторичные (2) и первичные (3) фосфины. Особенностью этих соединений является то, что в их молекулах атом фосфора окружен лишь углеводородными радикалами либо этими радикалами и атомами водорода. Это обстоятельство показывает родство рассматриваемых соединений с фосфористым водородом (фосфином, 4): R_3P (1), R_2PH (2), RPH_2 (3), PH_3 (4). Приведенные радикалы R для каждой молекулы один или два могут быть одинаковыми или различными.

Важнейшим свойством всех фосфинов является их высокая склонность к окислению:



Аналогично происходит присоединение серы, селена, теллура, взаимодействие с органическими азидами:

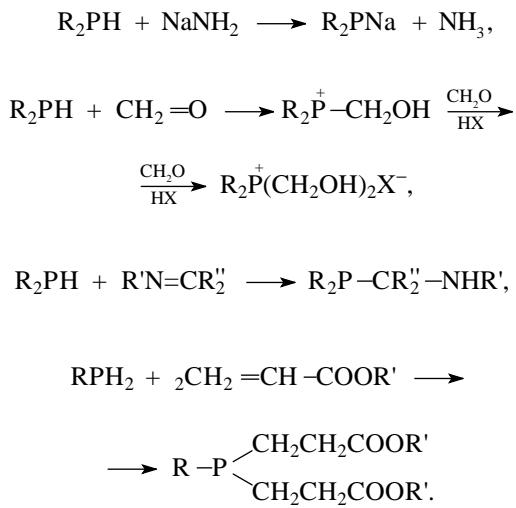


Третичные фосфины, а в ряде случаев и другие фосфины, хорошо алкилируются с образованием солей фосфония:



Очень важно, что третичные фосфины легко и результативно образуют комплексы с переходными металлами. В настоящее время получено большое число таких комплексов и показано, что многие из них имеют важное практическое значение, например, как катализаторы гидрирования, гидроформирования и других реакций [7]. Для примера приведем один из наиболее известных продуктов, названный комплексом Уилкинсона Rh(PPh₃)₂Cl. Важной особенностью этих комплексов является стабильность. Стабилизация достигается за счет проявления при комплексообразовании дативного взаимодействия с участием высших орбиталей фосфора. Это обстоятельство дает большие преимущества фосфинам как лигандам перед аминами в решении многих задач координационной химии.

Другой цикл реакций включает превращения первичных и вторичных фосфинов за счет связей P—H. Они хорошо металлируются и реагируют с ненасыщенными электрофилами и некоторыми гомолитическими реагентами, например:

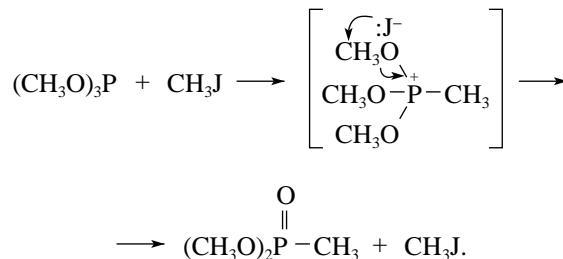


Средние фосфиты

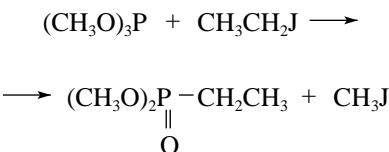
Подобно третичным фосфинам, средние фосфиты хорошо окисляются, присоединяют серу, селен и т.д. Они также успешно используются в комплексообразовании с металлами. Заметим, что

некоторые фосфитные комплексы при использовании их в катализе имеют преимущества перед соответствующими фосфиновыми комплексами.

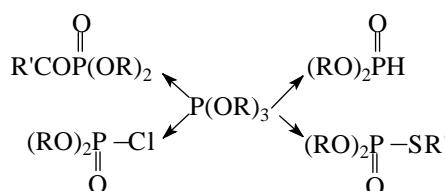
Важной особенностью средних фосфитов (главным образом алифатических) является их алкилирование, открытое и изученное А.Е. Арбузовым [8]. В обычном случае эта реакция включает в себя две стадии, первая из которых является лимитирующей. Рассмотрим этот процесс на примере метилирования trimethylfosfита с образованием простейшего представителя класса производных пятвалентного фосфора, называемых фосфонатами:



Легко видеть, что в этом случае произошла изомеризация (перегруппировка), так как средний фосфит под воздействием иодистого метила, который проявил функцию катализатора, превратился в свой изомер. Между тем, в родственном эксперименте

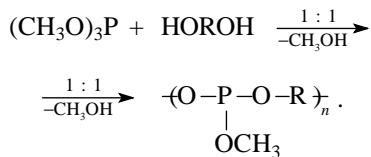


об изомеризации уже говорить нельзя. Однако формальные моменты не так важны. Главное здесь то, что реакция Арбузова дает нам возможности создавать фосфоруглеродную связь. Эта связь обладает спецификой и ее завязывание часто составляет центральную проблему синтеза. Изучение реакции Арбузова ознаменовало новую эпоху в химии фосфорорганических соединений, поскольку открыло возможность широкого превращения средних фосфитов с разнообразными электрофилами. Так, например, осуществлены такие интересные процессы:



Средние фосфиты проявляют хорошую фосфорилирующую способность, благодаря чему они используются в переэтерификации. Переэтерификация простейших фосфитов диолами является

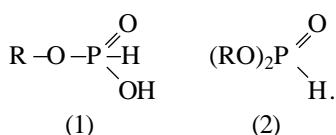
эффективным методом получения фосфорсодержащих полимеров:



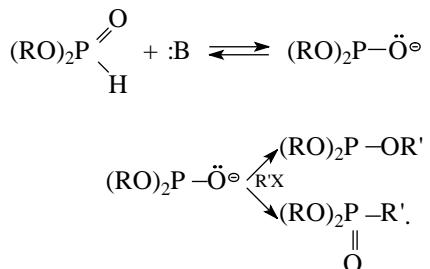
Склонность к переэтерификации в значительной степени зависит от строения эфиров, точнее, от электроноакцепторности заместителя при фосфоре. Так, триарилфосфиты более реакционнспособны, чем триалкилфосфиты.

Кислые фосфиты

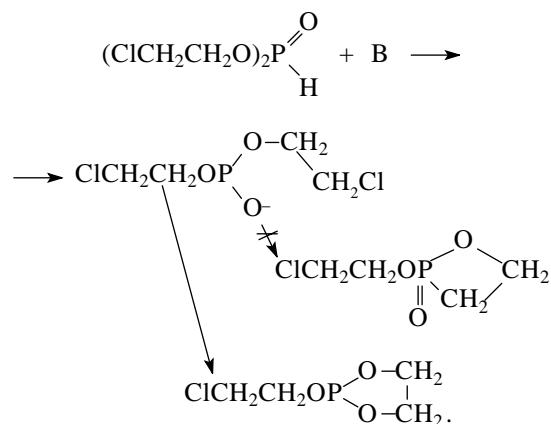
К этому большому классу соединений относятся моно-(1) и дизамещенные(2) эфиры фосфористой кислоты:



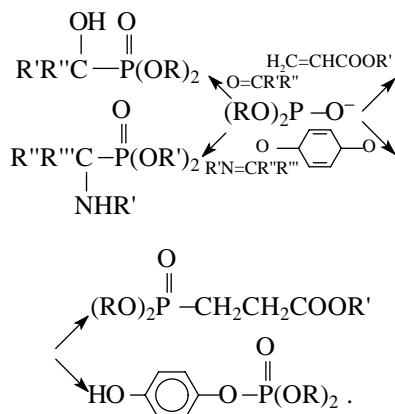
Первые из них исследованы мало. Однако сегодня интерес к ним очень возрос из-за открытия удобного способа их использования в синтезе нуклеиновых кислот и других сложных природных фосфатов. Дальнейший прогресс складывающегося нового научного направления, по-видимому, будет определяться общим изучением химииmonoэфиров фосфористой кислоты. Соединения (2) имеют огромное значение в химии фосфорорганических соединений. Выделим лишь самые главные линии их исследований. Фосфиты (2) легко депротонируются с образованием анионов. Последние проявляют высокую нуклеофильность и могут алкилироваться как амбидентные системы по фосфору или кислороду:



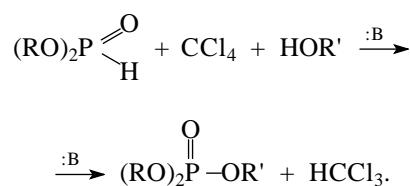
Направление алкилирования определяется соответствием мягко-жестких (по Пирсону) характеристик нуклеофильных фрагментов фосфит-аниона и электрофила. В обычных условиях чаще всего алкилируется фосфор и образуются фосфонаты. Иногда направление реакции может регулироваться стереохимическими методами. Так, при внутримолекулярном алкилировании легко получается пятичленный циклический фосфит (О-алкилирование):



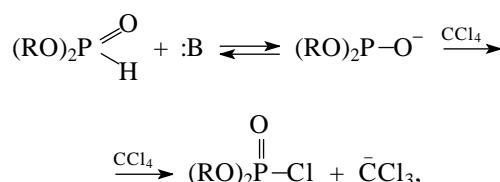
Альтернативный Р-процесс не реализуется из-за трудности замыкания четырехчленного фосфонатного цикла. Фосфит-анионы легко алкилируются многими электрофильными реагентами с образованием разнообразных функционализированных фосфонатов и других соединений:

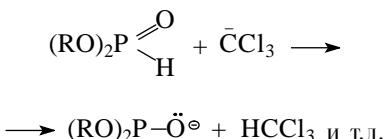


Своеобразные возможности реализует фосфит-анион в контакте с CCl_4 и протонсодержащими нуклеофилами (реакция Тодда–Аттертона), например:

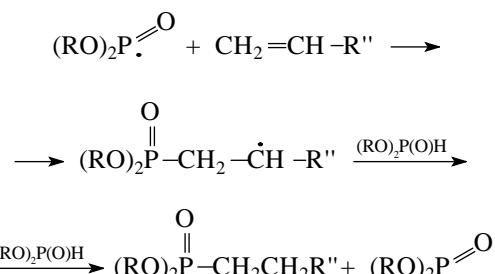
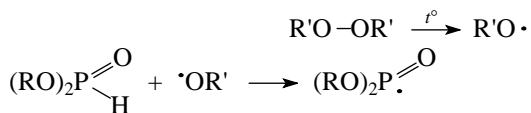


В этом случае сначала происходит образование хлорфосфата, который далее фосфорилирует нуклеофил:

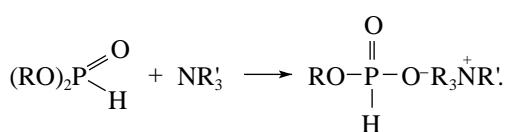




Вторая линия использования диалкилфосфитов связана с гомолитическими реакциями. Так, хлор на свету превращает эти соединения в хлорфосфаты. Интересно и присоединение диалкилфосфитов к алканам с образованием средних фосфонатов. Реакция проводится в присутствии органических перекисей, инициирующих появление фосфит-радикалов:

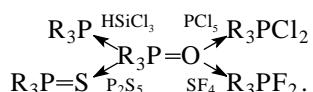


Наконец, диалкилfosфиты проявляют алкилирующие действия. При этом они превращаются в соли моноалкилfosфитов, например:

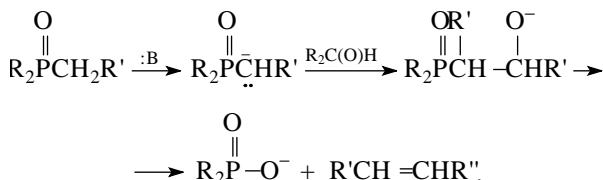


Окиси третичных фосфинов

Изучение окисей третичных фосфинов позволило выяснить химические особенности функциональной группы Р=О, названной фосфорильной, и решить важные задачи тонкого органического синтеза. Фосфорильная группа заметно отличается от формально близкой карбонильной группы. Это проявляется в том, что классические реакции карбонильных соединений, например, взаимодействие с реагентом Гриньяра, гидразинами, гидроксиламином, каталитически возбужденным водородом, не характерны для фосфорильных соединений. В то же время третичные фосфиноксиды легко восстанавливаются до фосфинов при действии специфических реагентов — гидридов кремния. Кроме того, они вступают и в некоторые другие реакции за счет фосфорильного кислорода:



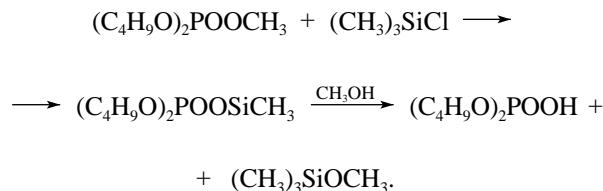
Сильные основания депротонируют α -метиленовые (метильные) группы фосфиноксидов. Возникающие карбанионы охотно взаимодействуют с альдегидами (кетонами), образуя фосфорные алкоголяты; последние самопроизвольно распадаются (реакция Хорнера):



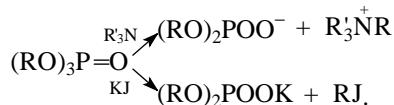
Эта реакция широко используется для получения высших алканов.

Средние фосфаты

В отличие от эфиров карбоновых кислот средние фосфаты являются консервативными соединениями. Они плохо гидролизуются и амидируются, не присоединяют реактивов Гриньара и т.д. Эти соединения лишь в жестких условиях взаимодействуют с пятихлористым фосфором, превращаясь в хлорфосфаты. Между тем, обычные средние фосфаты сравнительно легко реагируют с хлорсиланами с образованием силилфосфатов, которые могут в мягких условиях терять кремний, например:

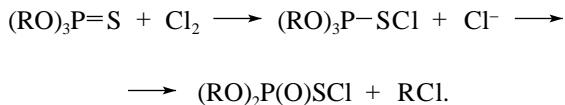
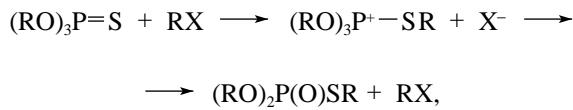


Приведенная схема позволяет превращать средние фосфаты в кислые. Другим способом получения кислых фосфатов является обработка средних фосфатов нуклеофилами:



Очень важное свойство средних фосфатов заключается в комплексообразовании солей тяжелых металлов. Этот процесс сегодня широко используется в гидрометаллургии.

Коротко рассмотрим превращения средних эфиров тионфосфорной кислоты, которые отличаются высокой поляризумостью. Отмеченное качество определяет их некоторые оригинальные реакции, например, так называемую тион-тиольную изомеризацию и хлорирование:



Из этих уравнений видно родство рассматриваемых превращений со второй стадией реакции Арбузова. Тиолофосфаты заметно отличаются от обычных фосфатов и по другим линиям, так, например, они проявляют хорошую способность фосфорилировать нуклеофилы, например, спирты:



Описанные выше превращения фосфорорганических соединений широко используются при получении веществ, представляющих интерес для изучения жизнедеятельности организмов и решения различных практических задач. Содержание этих работ будет рассмотрено в следующих статьях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корбридж Д.Е. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир, 1982.
2. Лозовой А.С. Академик А.Е. Арбузов; мировоззрение, наука, жизнь. Казань: Татар. кн. изд-во, 1985.

3. Кабачник М.И. Некоторые вопросы строения и реакционной способности фосфорорганических соединений. В кн. Химия и применение фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1962. С. 24.

4. Гюнтер Х. Введение в спектроскопию ЯМР. М.: Мир, 1985.

5. Ницантьев Э.Е. Химия фосфорорганических соединений. М.: изд-во МГУ, 1971.

6. О'Брайен Р. Токсические эфиры кислот фосфора. М.: Мир, 1964.

7. Колхади Х.М., Холтэм Д., Томпсон Д., Тиг М. Новые пути органического синтеза. Практическое использование переходных металлов. М.: Химия, 1989.

8. Арбузов А.Е. Избранные труды по химии фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1976.

9. Кабачник М.И. Фосфорорганические вещества. М.: Знание, 1967.

* * *

Эдуард Евгеньевич Ницантьев, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой органической химии Московского государственного педагогического университета им. В.И. Ленина, заслуженный деятель науки России. Основные работы посвящены развитиюграничных областей науки, в которых возможности современной химии фосфора используются для решения актуальных задач химии природных соединений, координационной химии, стереохимии, тонкого органического синтеза, химии полимеров. Принимает участие в работах по совершенствованию преподавания химии в средней и высшей школе. Автор ряда учебников, монографий и более 500 научных статей.