**Тема: Органічні похідні елементів п’ятої групи**

***Сполуки фосфору***

Среди органических соединений элементов пятой группы в настоящее время, бесспорно, наиболее хорошо изучены фосфорорганические соединения. Многообразие производных фосфора, а также их широкое применение в технике, сельском хозяйстве, медицине и других областях деятельности человека позволяют говорить о существовании самостоятельного раздела химии – химии фосфорорганических соединений.

Общий путь синтеза фосфорорганических соединений включает три последовательные стадии: 1) получение элементарного фосфора из минерального сырья; 2) превращение фосфора в неорганические производные

(Р4О10, РСl3, PCl5, POCl3, H3PO3 и т. п.); 3) получение фосфорорганических соединений взаимодействием этих производных со спиртами, аминами, альдегидами, олефинами, элементоорганическими соединениями. Возможно также превращение фосфора в фосфорорганические соединения, минуя неорганические производные, например, путем взаимодействия элементарного фосфора с алкилгалогенидами или спиртами.

**1. Методика синтезу диетилфосфіту**

PCl3 + 3 EtOH → (EtO)2PHO + EtCl + 2 НCl

*Реактивы:*

Фосфор треххлористый…................................................................21,75 мл

Этиловый спирт (абсолютный)…………………………………….42,5 мл

* трехгорлую колбу на 500 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником с отводом для поглощения хлороводорода, помещают 42,5 мл абсолютного этилового спирта. Колбу охлаждают до 0 °С и прикапывают по каплям в течение 30 минут 21,75 мл треххлористого фосфора, температуру реакционной смеси доводят до 20 °С и содержимое переливают в колбу Кляйзена. Выделяющиеся хлористый водород и хлористый этил отгоняют в вакууме до тех пор, пока не установится давление 6–8 мм рт. ст. (~30 мин), остаток перегоняют в вакууме.

Выход 28,5 г (83 %) с т. кип. 66–67 °С/8 мм рт. ст. Аналогично получают дипропилфосфит (т. кип. 75 °С/8 мм рт. ст., n*D20* 1,41720) и дибутил-

фосфит (т. кип. 91–92 °С / 20 мм рт. ст., n*D20* 1,4090).

**2. Методика синтезу триэтилфосфіту**

PCl3 + 3 EtOH + 3 PhNEt2 → (EtO)3P + 3 PhNEt2⋅HCl

*Реактивы:*

Фосфор треххлористый…...................................................................34,25 г

Этиловый спирт (абсолютный)………………………………………34,5 г

Диэтиланилин………………………………………………………..112 мл

Диэтиловый эфир…………………………………….........................400 мл

Аргон

Синтез проводят в трехгорлой колбе емкостью 500 мл, снабженной мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником в атмосфере сухого аргона. В колбу помещают раствор 34,5 г абсолютного этилового спирта и 112 мл сухого диэтиланилина в 200 мл абсолютного эфира. Колбу охлаждают в бане со льдом и при сильном перемешивании к реакционной смеси медленно по каплям прибавляют в течение часа 34,25 г свежеперегнанного треххлористого фосфора в 100 мл абсолютного эфира. При этом образуется объемный осадок хлоргидрата. После добавления треххлористого фосфора реакционную смесь можно оставить на ночь. Затем смесь при хорошем перемешивании нагревают в течение часа так, чтобы эфир слабо кипел. После охлаждения осадок хлоргидрата фильтруют на воронке со стеклянным фильтром, промывают эфиром (2 раза по 50 мл) на фильтре, используя при этом водоструйный насос. Фильтраты объединяют, эфир отгоняют с дефлегматором в вакууме водоструйного насоса при 30–40 мм рт. ст., для обогрева колбы используют теплую водяную баню (30–40 °С). Остаток перегоняют из той же колбы, снабженной холодильником (30– 40 см), в вакууме водоструйного насоса. Для нагревания колбы также используют теплую водяную баню. Отгонку эфира и перегонку триэтилфосфита проводят в токе сухого аргона. Для очистки триэтилфосфита от примеси диэтилфосфита к перегнанному продукту добавляют металлический натрий (0,5 г) в атмосфере аргона, оставляют на ночь, затем проводят по-вторную перегонку.

Выход 32 г (38,5 %), т. кип. 43–44 °С/10 мм рт. ст.; n*D20* 1,4115.

**3. Методика синтезуа *трис*(триметилсиліл)фосфіту**

3 (Me3Si)2NH + 2 H3PO3 → 2 (Me3SiO)3P + 3 NH3

*Реактивы:*

Гексаметилдисилазан……….............................................................21,3 мл

Фосфористая кислота ………………………………….........................8,2 г

Аргон

Реакцию проводят в атмосфере аргона. В трехгорлую колбу с мешалкой и обратным холодильником помещают 21,3 мл гексаметилдисилазана, охлаждают до 0 °С и при перемешивании в течение 1 часа добавляют 8,2 г (0,1 моль) фосфористой кислоты. Температуру реакционной смеси доводят до комнатной и затем нагревают при 100–110 °С до полного растворения кристаллов и прекращения выделения аммиака. Избыток гексаметилдисилазана отгоняют в вакууме, остаток перегоняют при 20 мм рт. ст.

Получают 17,8 г (60 %) *трис*(триметилсилил)фосфита с т. кип. 118–

1. °С/20 мм рт. ст., ЯМР 31Р δ 113 м.д.

**4. Методика синтезу етилового ефіруа фенілфосфоністої кислоти**

PhPCl2 + 2 EtOH → EtО(Ph)P(O)H + НСl + EtСl *Реактивы:*

Фенилдихлорфосфин….........................................................................19 мл

Этиловый спирт (абсолютный)……………………………………25,4 мл

Аргон

* + колбу Кляйзена, заполненную сухим аргоном и снабженную капельной воронкой, помещают 25,4 мл абсолютного этилового спирта и в течение 1,5 часа при комнатной температуре добавляют 19 мл фенилдихлорфосфина, следя за тем, чтобы не было сильного разогревания реакционной смеси. Капельную воронку заменяют термометром, удаляют хлороводород и хлористый этил, продувая прибор аргоном в течение 2 часов, затем реакционную смесь перегоняют в вакууме. Выход этоксифенилфосфита 20 г (84 %).

**5. Методика синтезуа дифенілфосфіноксиду**

PhBr + Mg → PhMgBr

(EtO)2PHO + 3 PhMgBr → Ph2POMgBr + 2 EtOMgBr + PhH Ph2POMgBr + HCl → Ph2PHO + MgClBr

*Реактивы:*

Магний….…………………………………………………………….12,15 г

Бромбензол……….…………................................................................78,5 г

Диэтилфосфит…………………………………………………………...20 г

Эфир диэтиловый…………………………………….........................250 мл

Раствор соляной кислоты 5 %.............................................................260 мл

Бензол…………………………………………………………………100 мл

Синтез проводят в трехгорлой колбе на 1 литр, снабженной мешалкой, шариковым холодильником и капельной воронкой, в атмосфере сухого аргона. В колбу помещают эфирный раствор фенилмагнийбромида, полу-ченный из 78,5 г (55 мл) бромбензола и 12,15 г магния в 200 мл эфира. К охлажденному до 0 °С с помощью бани со льдом реактиву Гриньяра при перемешивании прибавляют по каплям в течение 2 часов раствор 20 г (17,5 мл) диэтилфосфита в 50 мл абсолютного эфира. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 2 часа и оставляют на ночь. Затем при перемешивании охлаждают, используя баню со льдом, добавляют из капельной воронки 200 мл 5 %-ной соляной кислоты. Вначале соляную кислоту прибавляют медленно по каплям, а затем добавление ведут по 5– 10 мл. Перемешивание раствора продолжают до полного растворения осадка в колбе. Водный слой отделяют, эфирный экстрагируют 5 %-ным раствором соляной кислоты (2 раза по 30 мл). Объединенные водные вытяжки (водный слой после разложения реакционной смеси и водные экстракты после промывания эфиром) экстрагируют бензолом (5 раз по 20 мл) до тех пор, пока водный слой перестанет содержать дифенилфосфиноксид (проба на бромную воду).

**6. Методика синтеза трифенилфосфина**

3 PhCl + PCl3 + 6 Na → Ph3P + 6 NaCl

*Реактивы:*

Натрий…………………………………………………………………...6,5 г

Хлорбензол свежеперегнанный………………………………………..5 мл

Фосфор треххлористый……………………………..........................3,15 мл

Толуол.………………………………………………………………..180 мл

Этиловый спирт

* трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой и капельной воронкой помещают 6,5 г металлического натрия, который диспергируют механической мешалкой в 100 мл толуола при нагревании. После охлаждения толуола до температуры 30–40 °С в колбу приливают из капельной воронки 3–5 мл раствора, полученного из 5 мл (5,5 г, 0,05 моль) сухого хлорбензола, 3,15 мл (5,02 г, 0,0365 моль) треххлористого фосфора и 20 мл толуола. Содержимое колбы перемешивают механической мешалкой. Реакционная смесь разогревается до кипения. Прибавление раствора из капельной воронки следует вести осторожно, не допуская интенсивного кипения реакционной смеси, так как резкое повышение температуры может привести к выбросу содержимого колбы и возгоранию мелкодисперсного металлического натрия. После добавления всего раствора из капельной воронки оставляют механическую мешалку включенной еще 15–30 минут (при небольшом нагревании). После чего фильтруют реакционную смесь, промывают осадок на бумажном складчатом фильтре толуолом (3 раза по 20 мл). Удаляют толуол перегонкой. Из маслообразного остатка отгоняют с водяным паром дифенил и перекристаллизовывают остаток из этилового спирта.

Получают бесцветные кристаллы с т. пл. 78 °С. Выход 30 %.

**7. Методика синтеза иодида тетрафенилфосфония**

PhBr + Mg → PhMgBr

2 Ph3P + 2 PhMgBr + O2 → 2 Ph4POMgBr

2 Ph4POMgBr + 2 HBr → 2 Ph4PBr + MgBr2 + Mg(ОН)2 Ph4PBr + KI → Ph4PI↓ + КBr

*Реактивы:*

Магний…………………………………………………………………...11 г

Бромбензол…………………………….................................................47 мл

Трифенилфосфин……..…………………………………………………28 г

Эфир диэтиловый……..……………………………………………..250 мл

Бромоводородная кислота 48 %……………………………………...80 мл

Кислород

Иодид калия

Вода

* + трехгорлой круглодонной колбе с обратным холодильником, мешал-кой и капельной воронкой готовят реактив Гриньяра из 11 г магния, 47 мл бромбензола и 200 мл абсолютного эфира. В полученный реактив Гринья-ра помещают 28 г (0,104 моль) тщательно растертого трифенилфосфина в 50 мл абсолютного эфира. Затем при энергичном перемешивании и охлаждении колбы льдом в реакционную смесь в течение часа пропускают очищенный от углекислого газа и влаги кислород. После этого осторожно, также при тщательном перемешивании и охлаждении колбы, приливают раствор бромистоводородной кислоты приготовленный растворением 80 мл 48 %-ной кислоты в 150 мл воды. Содержимое колбы оставляют на 24 часа, после чего эфирный раствор сливают, водный слой экстрагируют еще два раза эфиром, затем переносят вместе с осадком в большой стакан с небольшим количеством воды. Содержимое стакана нагревают до полного растворения бромида тетрафенилфосфония в воде, затем раствор отфильтровывают. Из горячего раствора действием иодистого калия осаждают иодид тетрафенилфосфония, который после отделения фильтрованием перекристаллизовывают из горячей воды. Т. пл. 333 °С. Выход 58 %.

**8. Методика синтеза пентафенилфосфора**

Ph4PI + PhLi → Ph5P + LiI

*Реактивы:*

Иодид тетрафенилфосфония ……………………………........................8 г

Раствор фенилллития в эфире..…....................................20 мл (0,02 моль)

Эфир диэтиловый……..……………………………………………….20 мл

Циклогексан

Вода

* суспензии 8 г (0,017 моль) тонко измельченного иодида тетрафенил-фосфония в 20 мл абсолютного эфира, помещенной в склянку с притертой пробкой, при помощи тока азота прибавляют 20 мл раствора фениллития (0,020 моль). Через три дня реакция практически заканчивается. Образовавшийся темно-бурый раствор декантируют с осадка. Осадок промывают абсолютным эфиром и перекристаллизовывают из горячего циклогексана под азотом. Полученные бесцветные кристаллы пентафенилфосфора име-ют т. разл. 124 °С. Выход 55 %.

***Соединения сурьмы***

Сурьма в органических соединениях трех- и пятивалентна. При этом координационное число атома сурьмы в зависимости от природы заместителей при нем может принимать значения от 3 до 10. Богатство и разнообразие известных типов сурьмаорганических соединений привело к значительному расширению исследований в этой области, наблюдаемому за последние годы.

Ключевое положение в химии трехвалентных органических производных сурьмы занимают соединения R3Sb, которые чаще всего синтезируют из металлорганических соединений. Так, реактив Гриньяра служит для получения с высокими выходами соединений, содержащих алифатические, ароматические, непредельные или гетороциклические радикалы. Широко применяются более активные литийорганические соединения, особенно, если соответствующие магнийорганические соединения образуются с тру-дом или вообще не образуются. В отдельных случаях (синтез соединений с тройной связью) используются натрийорганические производные. Через промежуточное образование последних протекает синтез сурьмаорганических соединений действием металлического натрия на смесь треххлористой сурьмы и галогенарила (реакция Вюрца-Михаэлиса). В некоторых случаях для получения соединений R3Sb используются ртуть-, кадмий-, алюминий- и кремнийорганические производные.

Алкильные производные R3Sb – бесцветные, перегоняющиеся, чрезвычайно легко окисляющиеся на воздухе жидкости, устойчивые к воде и разбавленным растворам кислот.

Арильные соединения сурьмы Ar3Sb – устойчивые на воздухе кристаллические вещества, не гидролизующиеся, но при действии кислот довольно легко теряющие одну из арильных групп.

Соединения RnSbX3-n (Х – остаток минеральной или органической кислоты, n=1-3) легко гидролизуются и окисляются (особенно в алифатиче-ском ряду) с образованием оксидов двух типов: (R2Sb)2О – мономерных кристаллических веществ и (RSbО)n – аморфных порошков полимерной структуры.

Основные типы соединений сурьмы (V): R5Sb, R4SbХ, R3SbХ2, R2SbХ3, RSbХ4, а также оксиды (R3SbО)2, (R3SbХ)2О и др.

Первой из представителей соединений типа R5Sb была синтезирована пентафенилсурьма (Г. Виттиг, 1952 г.). В дальнейшем были получены со-единения, содержащие алифатические, алициклические и ароматические радикалы, в том числе соединения с различными радикалами у атома сурьмы. Общий метод их синтеза – действие реактива Гриньяра или ли-

тийорганических соединений на R4SbХ, R3SbХ2 или в некоторых случаях на пятихлористую сурьму.

Реакции соединений R5Sb с кислотами, спиртами, фенолами и другими Н-кислотами в мягких условиях приводят, как правило, к отщеплению от атома сурьмы только одной из арильных групп и замене ее на группу Х; при этом образуются соединения R4 SbХ. Соединения R4SbХ могут быть получены также действием на R5Sb различными электрофилами. Достаточно подробно изучены реакции обмена галогенидов тетраорганилсурь-мы. Вторым реагентом может выступать соединение, содержащее актив-ный атом водорода (в этом случае необходимо присутствие акцептора га-логеноводорода), или производное щелочного металла либо серебра. Ино-гда вместо галогенидов тетра-арилсурьмы в реакциях обмена используют гидроксиды тетраарилсурьмы. Соединения типа R4SbХ получаются с количественным выходом по реакции перераспределения лигандов между производными R5Sb и R3SbХ2.

Соединения R3SbХ2 (Х – галоген) как в алифатическом, так и в ароматическом рядах обычно получают окислением ключевых соединений R3Sb действием на них галогенов или других подходящих окислителей. Удобным и результативным методом синтеза производных, где электроотрицательная группа Х является остатком фенола, оксима, карбоновой, сульфоновой кислоты и т. п. соединений, считается в настоящее время реакция окислительного присоединения, которая заключается во взаимодействии триорганилсурьмы с органическим пероксидом или пероксидом водорода в присутствии соответствующей кислоты НХ. Распространенным способом получения соединений общей формулы R3SbX2 являются также реакции обмена атомов галогена в дигалогенидах триорганилсурьмы на другие электроотрицательные группы. Иногда вместо дигалогенидов можно применять диметоксиды, дигидроксиды или оксиды триорганилсурьмы.

Частичный гидролиз производных R3SbХ2 приводит к образованию оксидов (R3SbХ)2О, молекулы которых содержат фрагмент SbOSb. Эти же оксиды можно получить по реакции окислительного присоединения. Полный гидролиз соединений R3SbХ2 позволяет получить оксиды R3SbО, которые могут иметь димерное (R3SbО)2 или полимерное (R3SbО)n строение. Соединения типа R2SbХ3 и RSbХ4 изучены мало, т. к. большинство из них малоустойчивы.

***Производные трехвалентной сурьмы***

**.9 Методика синтеза трифенилсурьмы**

PhBr + 2 Li → PhLi + LiBr

3 PhLi + SbCl3 → Ph3Sb + 3 LiCl

*Реактивы:*

Литий….………………………………………………………………...6,7 г

Бромбензол……….…………................................................................42 мл

Сурьма треххлористая..……………………………………………….22,8 г

Эфир диэтиловый……..……………………………………………...400 мл

Петролейный эфир

Вода

* трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодиль-ником, капельной воронкой и механической мешалкой, помещают эфир-ный раствор фениллития, полученный из 62,7 г (0,4 моль) бромбензола и 6,7 г лития в 240 мл эфира, предварительно отфильтрованный через тща-тельно просушенную вату от кусочков лития и охлажденный льдом. По каплям при перемешивании прибавляют к нему раствор 22,8 г (0,1 моль) треххлористой сурьмы в 100 мл абсолютного эфира. Происходит энергич-ное вскипание реакционной смеси и выпадение белого осадка. После при-бавления всего раствора треххлористой сурьмы содержимое колбы кипя-тят при перемешивании в течение 30 минут, охлаждают и разлагают при-бавлением по каплям ледяной воды. Эфирный слой отделяют, водный слой экстрагируют 50 мл эфира. Соединенные эфирные растворы сушат хлори-стым кальцием, эфир отгоняют на водяной бане. Остаток выливают в от-крытый сосуд, где масло вскоре закристаллизовывается. После перекри-сталлизации из петролейного эфира получают трифенилсурьму с выходом

96–97 %, т. пл. 52 °С.

**10. Методика синтеза три-*п*-толилсурьмы**

3 *p*-MeC6H4Li + SbCl3 → (*p*-MeC6H4)3Sb + 3 LiCl

*Реактивы:*

Литий….……………………………………………………………….3,47 г

*п*-Бромтолуол…….…………................................................................35,8г

Сурьма треххлористая..……………………………….........................13,7 г

Эфир диэтиловый……..……………………………………………...220 мл

Петролейный эфир

Вода

* охлажденному льдом эфирному раствору *п*-толиллития, полученного из 35,8 г *п*-бромтолуола и 3,47 г лития в 170 мл эфира, помещенному в трехгорлую круглодонную колбу с капельной воронкой, механической мешалкой и обратным холодильником, прибавляют, как описано выше, в синтезе трифенилсурьмы, 13,7 г треххлористой сурьмы в 50 мл абсолют-ного эфира. После отгонки эфира и охлаждения выпадают мелкие кристал-

лы, которые отсасывают и промывают небольшим количеством петролей-ного эфира. Получают 22,3 г (95,3 %) три-*п*-толилсурьмы с т. пл. 127 °С.

Аналогично получают три-*о*-толилсурьму (т. пл. 102 °С, выход 84 %) и три-*м*-толилсурьму (т. пл. 137 °С, 72 %).

***Реакция Вюрца-Михаэлиса***

Удобным способом приготовления триарилсурьмы является обработка бензольного раствора треххлористой сурьмы и соответствующего броми-стого или хлористого арила избытком натрия:

3 RX + SbCl3 + 6 Na → R3Sb+ 3NaCl + 3NaX.

Эта реакция протекает через стадию промежуточного образования со-ответствующего натрийорганического соединения. При получении соеди-нений с высокой молекулярной массой реакция Вюрца-Михаэлиса дает иногда лучшие выходы, чем реакция Гриньяра. Вместо бензола можно применять толуол или ксилол, но не эфир, в котором реакция идет вяло или совсем не идет. В большинстве случаев реакция начинается самопро-извольно и проходит настолько энергично, что требуется хорошее наруж-ное охлаждение. Процесс завершается через несколько часов. Полученная таким образом триарилсурьма не свободна от примесей, так как имеет ме-сто образование диарила, дихлорида триарилсурьмы и трихлорида диарил-сурьмы.

**11. Методика синтеза три-*м*-толилсурьмы**

3 *m*-MeC6H4Br + SbCl3 + 6 Na → (*m*-MeC6H4)3Sb + 3 NaCl + 3 NaBr

*Реактивы:*

Натрий……………………………………................................................50 г

Сурьма треххлористая…………………………………………………..23 г

*м*-Бромтолуол………………………………………................................56г

Бензол

Этиловый спирт (абсолютный)

* 130 мл сухого бензола растворяют 56 г *м*-бромтолуола и 23 г трех-хлористой сурьмы, затем прибавляют 50 г натрия в виде тонких кусочков. Чтобы реакция началась, требуется нагревание. Смесь оставляют стоять на ночь, фильтруют, трижды экстрагируют осадок кипящим бензолом, соеди-няют экстракты с основной массой фильтрата. Бензол испаряют, маслооб-разный остаток выливают в абсолютный спирт, откуда спустя несколько минут три-*м*-толилсурьма выделяется в виде игл. Выход неочищенного продукта 25 г (57 %), т. пл. 137 °С. Синтез по методу Гриньяра в этом слу-чае дает выход 19 %.

**12. Методика синтеза трифенилсурьмы**

3 PhCl + SbCl3 + 6 Na → Ph3Sb + 6 NaCl

*Реактивы:*

Натрий……………………………………...............................................7,5 г

Сурьма треххлористая…………………………………………………..12 г

Хлорбензол………………………………………………………………18 г

Толуол…………………………………….............................................50 мл

Ксилол……………………………………...........................................100 мл

* трехгорлой круглодонной колбе с механической мешалкой, капель-ной воронкой и обратным холодильником диспергируют 7,5 г металличе-ского натрия в 100 мл ксилола и при механическом перемешивании при-бавляют по каплям (температура 50 °С) раствор из 12 г треххлористой сурьмы и 18 г хлорбензола в 50 мл толуола. Смесь нагревают при темпера-туре 80 °С до тех пор, пока не прореагирует весь натрий, дают охладиться при перемешивании, а затем отфильтровывают раствор от хлорида натрия. Фильтрат концентрируют, при охлаждении выпадает трифенилсурьма в виде неокрашенных кристаллов с т. пл. 52 °С. Выход 90 %.

***Синтез из магнийорганических соединений***

Реакция магнийорганических соединений с треххлористой сурьмой является наиболее важным методом синтеза соединений общей формулы R3Sb, широко применяющимся в алифатическом, ациклическом и ароматическом рядах. Этим путем могут быть получены соединения с неодина-ковыми радикалами при атоме сурьмы, соединения, содержащие этилено-вую или ацетиленовую связь, а также циклические системы, в которые сурьма входит в качестве гетероатома.

Получить соединения типа RSbХ2 или R2SbХ взаимодействием стехио-метрических количеств реактива Гриньяра и галогенидов сурьмы, как пра-вило, не удается.Синтез сурьмаорганических соединений через магнийор-ганические осуществляется обычно в среде эфира, хотя в последнее время появились сообщения о возможности проведения его в углеводородных растворителях или вообще в их отсутствии. Установлено также, что при-менение в качестве среды для реакции электронодонорных апротонных растворителей, обладающих большей сольватирующей способностью, чем эфир, например, тетрагидрофурана или 1,2-диметоксиэтана значительно ускоряет реакцию. Использование этих данных позволило впервые полу-чить многие типы соединений сурьмы, в том числе содержащие алкениль-ные радикалы. В отдельных случаях, когда алкильный радикал имеет большой объем и размещение трех таких радикалов при атоме сурьмы связано с пространственными затруднениями, реакция останавливается на стадии образования диалкилгалогенида сурьмы.

**13. Методика синтеза трифенилсурьмы**

PhBr + Mg → PhMgBr

3 PhMgBr + SbCl3 → Ph3Sb + 3 MgBrCl

*Реактивы:*

Магниевые стружки……………………………………..........................20 г

Бромбензол……………………………………………………………..130 г

Сурьма треххлористая…………………………………………………..57 г

Эфир диэтиловый…………………………………….........................750 мл

Лед

Вода

* литровую круглодонную трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и делительной воронкой, помещают 20 г магниевых стружек, 100 мл сухого эфира и 50 мл смеси, состоящей из 130 г сухого бромбензола и 400 мл сухого эфира. Как только реакция начнется, добавляют еще 100 мл сухого эфира и приливают оставшееся количество рас-твора бромбензола с такой скоростью, чтобы масса слабо кипела, на что обычно требуется около 2 часов. Время прибавления можно сократить, если реакцион-ную массу охлаждать погружением колбы в холодную воду.

По прибавлении всего бромбензола через делительную воронку медленно приливают раствор 57 г треххлористой сурьмы в 150 мл сухого эфира. По при-бавлении всего количества треххлористой сурьмы смесь кипятят на водяной бане еще в течение 30 минут. По охлаждении реакционную массу медленно выливают при помешивании в 2 л льда и воды. При хорошем перемешивании большая часть трифенилсурьмы переходит в эфирный слой. Смесь фильтруют через воронку Бюхнера и остаток на фильтре трижды экстрагируют эфиром, порциями по 50 мл. Водный слой отделяют и дважды экстрагируют эфиром (порциями по 100 мл). Соединенные эфирные вытяжки медленно упаривают на водяной бане для удаления эфира; в результате, в колбе остается желтый полутвердый остаток, который по охлаждении застывает в белую твердую массу. Выход неочищенной трифенилсурьмы с т. пл. 49 °С составляет 72-80 г (82–90 % теоретич.). Для удаления дифенила трифенилсурьму растворяют в петролейном эфире при нагревании. Обычно остается небольшой нераство-римый остаток, который отфильтровывают, и фильтрат охлаждают в охлади-тельной смеси. Трифенилсурьма выделяется в виде небольших призм.

Выход: 29–33 г; при дальнейшем упаривании фильтрата, приблизительно до объема 30 мл, и охлаждении выделяется еще 8–10 г продукта. Температура плавления обеих порций 50 °С.

**Примечание:** Этим же методом можно получить три-*п*-толилсурьму.Из70,5 г *п*-бромтолуола получают 37–39г (77–80 % теоретич.) неочищеной три-*п*-толилсурьмы. После перекристаллизации из метилового спирта или диэтилово-го эфира продукт плавится при 125–126 °С.

**14. Методика синтеза ди(*трет*-бутил)хлорсурьмы**

*t*-C4H9Cl + Mg → 2 *t*-C4H9MgCl

2 *t*-C4H9MgCl + SbCl3 → (*t*-C4H9)2SbCl + 2 MgCl2 *Реактивы:*

Магниевые стружки……………………………………..........................18 г

1,2-дибромэтан……………………………………………………………7 г

*трет-Б*утилхлорид………………………………………………….47,25г

Сурьма треххлористая………………………………………………...43,3 г

Эфир диэтиловый…………………………………………………….420 мл

Насыщенный раствор хлорида аммония

Сульфат натрия безводный

* + 18 г магниевых стружек в 50 мл абсолютного эфира прибавляют раствор 7 г 1,2-дибромэтана в 20 мл эфира. После прекращения выделения этилена раствор декантируют, к активированному таким образом магнию прибавляют 50 мл эфира и приливают по каплям при перемешивании в течение 3–3,5 часов, поддерживая температуру 10–15 °С, раствор 47,25 г *трет*бутилхлорида в150мл эфира.Полученный реактив Гриньяра кипятят в течение 20 минут с обратным холодильником, фильтруют через покрытый стеклянной ватой фильтр и при –25 °С медленно смешивают с раствором 43,3 г треххлористой сурьмы в 150 мл эфира. К концу реакции происходит частичное выделение металлической сурьмы. Разлагают реакционную смесь насыщенным раствором хлорида аммония, эфирный слой вы-сушивают сульфатом натрия, фильтруют, растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 36,3 г (70,5 %) вещества с т. кип. 48– 50 °С/1 мм рт. ст.

***Производные пятивалентной сурьмы***

**15 Методика синтеза диацетата трифенилсурьмы**

Ph3Sb + 2 СН3СООH + H2O2 → Ph3Sb(СН3СОО)2 + 2 H2O *Реактивы:*

Трифенилсурьма…………………………………….................................1 г

Уксусная кислота (лед.)………………………………………………0,34 г

|  |  |
| --- | --- |
| Раствор пероксида водорода 30 %....................................... | 0,29 мл (0,32 г) |

Диэтиловый эфир……………………………………………………...15 мл

1 г трифенилсурьмы растворяют в 15 мл эфира, прибавляют 0,34 г ле-дяной уксусной кислоты и осторожно, не размешивая, прикапывают 0,29 мл (0,32 г) 30 %-ного раствора пероксида водорода (ρ=1,1122 г/мл).

После испарения эфира получают 1,25 г (94 %) неокрашенных кристаллов диацетата трифенилсурьмы с т. пл. 215 °С (с разл.).

По аналогичной методике можно получить другие производные пяти-валентной сурьмы общей формулы Ar3SbX2 (где Х – остаток карбоновой или сульфоновой кислот, фенола, оксима и других соединений, содержа-щих подвижный атом водорода).

**Примечание:** В качестве окислителя можно использовать70 %-ныйраствор гидропероксида третбутила.

**16. Методика синтеза дихлорида трифенилсурьмы**

Ph3Sb + Cl2 → Ph3SbСl2

*Реактивы:*

Трифенилсурьма……………………………………...............................50 г

Хлороформ…………………………………………………………...120 мл

Серная кислота (конц.)…………………………………………………5 мл

|  |  |
| --- | --- |
| Раствор карбоната натрия 5 %.............................................................. | 25 мл |

Углерод четыреххлористый

Диэтиловый эфир

Этиловый спирт

Лед

Растворяют 50 г трифенилсурьмы в 120 мл хлороформа в стакане на 500 мл, который помещают в водяную баню, охлаждаемую льдом. Пропус-кают сильный ток хлора до появления неисчезающей желто-зеленой окра-ски, характерной для хлора. После удаления 3/4 части растворителя отгон-кой к смеси прибавляют 100 мл изопропилового спирта. Через некоторое время выпадают кристаллы, которые промывают эфиром, спиртом и су-шат. Получают бесцветные кристаллы дихлорида трифенилсурьмы с т. пл. 141 °С. Выход 90 %.

Дихлорид трифенилсурьмы можно получить также из дигидроксида трифенилсурьмы, обрабатывая последний спиртовым раствором хлористо-го водорода в течение 12 часов при комнатной температуре. Образующий-ся при этом осадок отфильтровывают и сушат. Выход дихлорида трифе-нилсурьмы достигает 92 %.

Аналогично получают дибромид трифенилсурьмы с т. пл. 215 оС. Вы-ход 95 %.

**17. Методика синтеза пентафенилсурьмы**

PhBr + 2 Li → PhLi + LiBr

Ph3SbСl2

+ 3 PhLi

→

[Ph6Sb]

−

Li+ + 2 LiCl

[Ph6Sb] −

Li+

+

H2O

→

Ph5Sb + PhH + LiOH

*Реактивы:*

Дихлорид трифенилсурьмы……………………………………….….12,7 г

Раствор фениллития эфирный 1Н…………………………………..120 мл

Эфир диэтиловый……………………………………...........................50 мл

Циклогексан

Лед

Вода

* суспензии 12,7 г (0,03 моль) дихлорида трифенилсурьмы в 50 мл аб-солютного эфира, помещенной в трехгорлую круглодонную колбу с об-ратным холодильником, механической мешалкой и капельной воронкой, при перемешивании и наружном охлаждении прибавляют по каплям в атмосфере азота 120 мл 1н раствора фениллития в эфире (0,14 моль). После прибавления всего количества фениллития наблюдают образование мелко-дисперсного кристаллического осадка, который отфильтровывают, промы-вают абсолютным эфиром (50 мл) и сушат на воздухе в течение 0,5 часа. После этого осадок помещают в стакан на 300 мл с мелко раздробленным льдом (100 г) и прибавляют воду. После испарения образовавшегося бен-зола кристаллический остаток, нерастворимый в воде, отфильтровывают, промывают несколько раз водой (3 раза по 50 мл) и сушат в вакууме. По-сле его перекристаллизации из циклогексана получают 14,8 г (90 %) пен-тафенилсурьмы в виде призм длиной до 1 см с т. пл.169–170,5 °С. Анало-гично получают пента-*п-*толилсурьму с т. пл. 200 °С.

**Примечание:** Пентафенилсурьма из циклогексана кристаллизуется с

0,5 моль растворителя. При нагревании до 200 °С разлагается на бифенил и трифенилсурьму.

**18 Методика синтеза три- и пентафенилсурьмы из пятихлори-стой сурьмы**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| PhBr | + 2 | Li → PhLi + LiBr | |
| SbСl5 | + 6 | PhLi | →[Ph6Sb] − Li+ + 5 LiCl |
| [Ph6Sb] − Li+ + | | | H2O → Ph5Sb + PhH + LiOH |

*Реактивы:*

Пятихлористая сурьма…………………………………………………..10 г

Раствор фениллития эфирный 1Н…………………………………..200 мл

Эфир диэтиловый……………………………………….....................300 мл

Сульфат натрия

Циклогексан

Ацетоновая баня (сухой лед + ацетон)

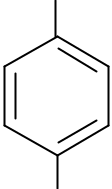
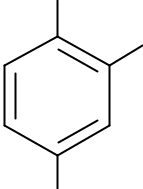
Вода

* трехгорлую круглодонную колбу с обратным холодильником, меха-нической мешалкой и капельной воронкой емкостью 500 мл заполненную сухим чистым азотом помещают 100 мл абсолютного диэтилового эфира. Колбу охлаждают в ацетоновой бане и вносят в нее маленькими порциями 10 г пятихлористой сурьмы. При этом выделяется аддукт SbCl5·О(C2H5)2 в виде белого осадка. Затем при охлаждении и пропускании азота к со-держимому колбы медленно, при периодическом встряхивании, прилива-ют 200 мл 1 н раствора фениллития. Реакционную смесь постепенно на-гревают при перемешивании. Происходящая при этом реакция сопровож-дается изменением цвета осадка от желтого и оранжевого к светло-серому. Под конец закрытую колбу встряхивают еще 2 ч при комнатной темпера-туре и отделяют осадок от прозрачного раствора.

Осадок гексафенилантимоната лития разлагают водой по методике приведенной выше. Выход пентафенилсурьмы 9 г.

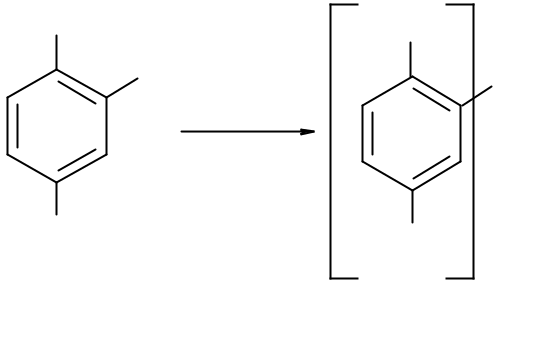
Эфирный раствор, содержащий трифенилсурьму, обрабатывают водой, высушивают сульфатом натрия и упаривают. Образовавшуюся после упа-ривания маслянистую жидкость, состоящую из трифенилсурьмы и бифе-нила, растворяют в горячем эфире и затем охлаждают до комнатной тем-пературы. При этом кристаллизуется трифенилсурьма.

**19. Методика синтеза *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы** PhBr + 2 Li → PhLi + LiBr

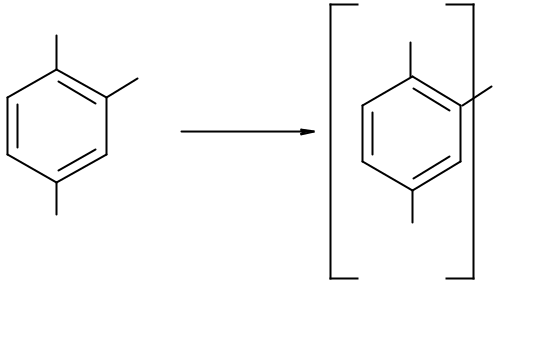
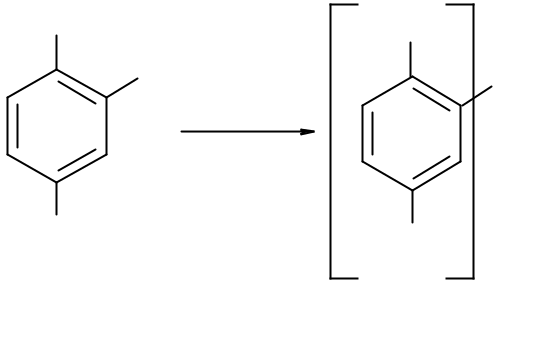


+ PhH





+ 3 LiC



3

*Реактивы:*

*пара*-Броманизол………………………………………………………9,65г

Фениллитий……………………………………………………….0,06 моль

Сурьма треххлористая………………………………………………...3,69 г

Диэтиловый эфир

Бензол

Вода

* раствору 9,95 г (51,6 ммоль) 5-бром-2-метоксифениллития, получен-ного металлированием 9,65 г (51,6 ммоль) *пара*-броманизола фениллитием (60,0 ммоль) в эфире, прибавляют 3,69 г (16,2 ммоль) треххлористой сурь-мы в 100 мл диэтилового эфира, перемешивают и оставляют на ночь. На следующий день смесь разлагают при охлаждении водой (2 мл), удаляют растворитель и остаток перекристаллизовывают из бензола. После испаре-ния растворителя образуются бесцветные кристаллы с т. пл. 198 °С. Выход сольвата *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с бензолом 10,42 г (85 %).

***Соединения висмута***

Подобно другим элементам V группы периодической системы, в своих органических соединениях висмут трех- и пятивалентен. Известны сле-дующие типы трехвалентных соединений висмута: R3Bi, R2BiX и RBiХ2. Термостабильные соединения пятивалентного висмута получены только в ароматическом ряду – это пентаарилвисмут Ar5Bi, солеобразные структу-ры Ar4BiХ, соединения типов Ar3ВiХ2 и (Ar3ВiХ)2)О.

Алифатические соединения типа R3Bi – жидкости , легко окисляющиеся на воздухе (иногда с воспламенением или взрывом). Все операции с ними проводятся в атмосфере инертного газа. К воде и разбавленным кислотам они довольно устойчивы. Ароматические соединения Ar3Bi – твердые кри-сталлические вещества, иногда высокоплавкие, вполне устойчивые на воздухе. Соединения со смешанными органическими радикалами мало доступны, особенно в алифатическом ряду.

Для соединений R2BiX и RBiХ2 характерна крайняя чувствительность к следам влаги и гидроксилсодержащим растворителям, однако ароматиче-ские соединения более устойчивы, чем алифатические.

Среди соединений пятивалентного висмута наиболее хорошо изучен-ными и многочисленными являются устойчивые производные общей фор-мулы Ar3ВiХ2.

Пентаарильные соединения висмута малоустойчивы. Что касается со-единений Ar4BiХ, то их стабильность определяется природой заместителя

* у атома висмута. В отличие от подобных соединений сурьмы, галогени-ды, карбоксилаты, оксиматы и многие другие производные общей форму-лы Ar4BiХ являются термически неустойчивыми и при комнатной темпе-ратуре распадаются с образованием триарилвисмута и соединения ArХ.

Также, как в химии сурьмаорганических соединений, ключевые пози-ции в химии висмуторганических соединений занимают производные типа R3Bi. От них можно осуществить переход ко всем остальным типам как трех-, так и пятивалентных соединений висмута.

Все основные типы реакций, характерные для соединений сурьмы, присущи и соединениям висмута. Однако природа металла, как и следова-ло ожидать, обусловливает некоторые особенности их протекания.

**20 Методика синтеза трифенилвисмута**

PhBr + 2 Li → PhLi + LiBr

BiCl3 + 3 PhLi → Ph3Bi

*Реактивы:*

Литий …………………………………......................................................7 г

Бромбензол свежеперегнанный………………………………………42 мл

Висмут треххлористый………………………………............................12 г

Эфир диэтиловый…………………………………….........................300 мл

Петролейный эфир…………………………………………………...300 мл

* суспензии 12 г треххлористого висмута в 50 мл эфира прибавляют в течение 1 часа эфирный раствор фениллития, полученного из 42 мл бром-бензола и 7 г лития. После прибавления фениллития смесь кипятят на во-дяной бане 30 минут, охлаждают, разлагают, прибавляя по каплям, не-большое количество воды, отгоняют на теплой водяной бане эфир. Остаток экстрагируют петролейным эфиром (3 раза по 100 мл). Концентрируют экстракт до минимума. Из экстракта выделяются кристаллы с т. пл. 75 °С. Выход трифенилвисмута 55 %.

**21 Методика синтеза дибромида трифенилвисмута**

Ph3Bi + Br2 → Ph3BiBr2

*Реактивы:*

Трифенилвисмут….………………….....................................................4,4 г

Бром……………………………………………………………………...1,6 г

Хлороформ

Этиловый спирт

* раствору 4,4 г (0,01 моль) трифенилвисмута в растворе хлороформа медленно при охлаждении прибавляют раствор 1,6 г (0,01 моль) брома в хлороформе. Концентрируют раствор и прибавляют 5 мл спирта. Выде-ляющиеся кристаллы фильтруют и сушат. Получают дибромид трифенил-висмута с т. пл. 124 °С. Выход 95 %.

**22 Методика синтеза пентафенилвисмута**

PhBr + 2 Li → PhLi + LiBr

Ph3BiBr2 + 3 PhLi → [Ph6Bi]−Li+ + 2 LiBr

[Ph6Bi]−Li+ + H2O → Ph5Bi + PhH + LiOH

*Реактивы:*

Литий …………………………………......................................................7 г

Бромбензол свежеперегнанный………………………………………42 мл

Дибромид трифенилвисмута……………………...................................18 г

Эфир диэтиловый…………………………………….........................300 мл

Лед

Вода

* суспензии 18 г дибромида трифенилвисмута в 50 мл абсолютного ди-этилового эфира при температуре –78 °С (охладитель – смесь сухого льда с ацетоном) медленно прибавляют раствор фениллития, полученный из 6,7 г металлического лития и 42 мл бромбензола в 200 мл эфира. После прибав-ления всего раствора фениллития реакционную смесь перемешивают еще 15 минут, затем фильтруют через большой стеклянный фильтр, осадок желтого цвета промывают небольшим количеством эфира. Затем содержи-мое фильтра постепенно прибавляют в литровый химический стакан с мелко наколотым льдом (100–150 г). Наблюдают изменение окраски осад-ка с желтой на фиолетовую. Осадок многократно промывают холодной водой и сушат на фильтровальной бумаге. Получают 15 г пентафенилвис-мута, представляющего собой кристаллы фиолетового цвета с т. разл. 105 °С.