# СПОЛУКИ ЕЛЕМЕНТІВ V ГРУПИ

## ФОСФОРОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ

Химия органічних сполук фосфору стала одним з крупних розділів сучасної елементоорганічеськой хімії, і інтерес до цих сполук безперервно зростає. В цій обширній області науки радянські учені займали і займають гідне місце і своїми роботами внесли значний внесок. Широкі можливості використовування фосфорорганічних сполук для різних областей науки, народного господарства і техніки визначають інтенсивність розвитку робіт по синтезу нових класів цих з'єднань.

Єдина і загальноприйнята номенклатура органічних сполук фосфору поки відсутня, досить умовно виділяють класи на основі тривалентного і п'ятивалентного атома фосфору.

До фосфорорганічних з'єднань тривалентного фосфору відносяться похідні гідриду фосфору (фосфін РН3) складу RPH2 (первинні), R2PH (вторинні) і R3P (третинні), органічні фосфіни, що містять галогени при атомі фосфору, - RPX2, R2PX і т.п. Органічні похідні кислот тривалентного фосфору складу RP (ВІН) а - фосфоніти, R2POH - фосфініти і ефіри фосфорної кислоти (RO) 3P - фосфіти.

Фосфорорганічні з'єднання з п'ятивалентним атомом фосфору: похідні пентагалогенідов фосфору (фосфорани) складу RPC14, R2PC13, R3PC12, R4PC1 і R6P. Органічні похідні кислот п'ятивалентного фосфору:

— фосфонати,— фосфоніти

і ефіри ортофосфорной, пірофосфорной і інших фосфорних кислот.

У даний час до фосфорорганічних сполуки відносять сполуки, в яких фосфор і вуглець зв'язані або безпосередньо, або через інші атоми (кисень, азот, сіра).

### Способи отримання фосфорорганічних сполук

Перші представники органічних сполук фосфору у вигляді суміші моно, ді і тріметілфосфінов були синтезовані в 1846 р. французьким хіміком В.Тенаром при взаємодії газоподібного хлористого метилу з фосфідом кальцію:



Погано пахнучі, газоподібні метілфосфіни займалися на повітрі. Практичне використовування не представлялося можливим. І до кінця минулого століття роботи з органічними сполуками фосфору фактично не проводилися. Але в Казані образовиваєтся центр дослідження елементоорганічеськіх з'єднань. Тоді ще молодий А. Е. Арбузов синтезує фосфорорганічні з'єднання і досліджує їх властивості. Роботи численних учнів школи А. Е. Арбузова придбавають світове значення. Школа відомого хіміка Серпня

Міхаеліса також займається елементоорганічеськімі з'єднаннями: проводиться порівняння хімічних властивостей елементів V групи періодичної системи Д. І. Менделєєва, вивчаються азот, фосфор, миш'як, сурма. Таким чином на межі XIX і XX вв. дослідження в області фосфор органіки приймають систематичний характер.

У 1905 р. А. Е. Арбузов запропонував новий, оригінальний спосіб отримання фосфорорганічних з'єднань. Ця реакція в даний час відома як перегруповування Арбузова. Суть перегруповування Арбузова полягає в переході тривалентного атома фосфору в п'ятивалентний стан при взаємодії ефірів фосфорної кислоти з галоїдними алкиламі. Перша стадія цієї реакції - приєднання галоїдного алкила до ефіру фосфорної кислоти, при цьому утворюється нестійкий проміжний продукт:



Друга стадія - перегруповування проміжного продукту з відщеплюванням галоїдного алкила:

Цей цікавий механізм реакції А. П. Несмеянов назвав «стовповою дорогою синтезу фосфорорганічних з'єднань».

Ім'я А. Михаэлиса носить реакція ефіру фосфорної кислоти з галоїдним алкилом:



Роботи А. Е. Арбузова і А. Михаэлиса в даний час добре відомі і широко використовуються в лабораторній практиці синтезу органічних сполук фосфору.

З інших поширених методів отримання слід зазначити отримання органічних фосфінов алкилірованієм фосфіна у присутності хлориду алюмінію:





Органічні фосфіни можна також одержати при взаємодії реактивів Гріньяра з хлоридом фосфору (III):



Органічні фосфіни, що містять галогени при атомі фосфору, можна одержати заміщенням атомів хлора в хлориді фосфору (III) при алкилірованії алюмінійорганічеськімі з'єднаннями:



У 40х рр. нашого століття була знайдена сильна фізіологічна дія фосфорорганічних з'єднань. Природно, що інтерес до органічних сполук фосфору незвичайно зріс. Були синтезовані десятки тисяч нових з'єднань. Одночасно всесторонньо вивчалися їх властивості. І, як результат досліджень, виявилися інші, не менше важливі області практичного вживання органічних сполук фосфору. Хімія цих з'єднань перетворилася на самостійну науку і переживає період бурхливого зростання. В цьому розділі розглянуті лише деякі приклади отримання фосфорорганічних з'єднань. Можливості їх отримання набагато ширші. В даний час існують тисячі синтетичних методів, широко вживаних в лабораторній і промисловій практиці.

### Фізичні і хімічні властивості фосфорорганічних з'єднань

Алкилзамещенниє фосфіни - отруйні, з неприємним запахом гази (метілфосфін СН3РН2) або рідини (діметілфосфін (СН3) 2РН, тріметілфосфін (СН3) 3Р), у воді практично нерастворіми, володіють високою токсичністю.

Нижчі заміщені фосфіни займаються на повітрі. При повільному регульованому окисленні вони перетворюються на окисел фосфіна:



Трехзамещєїниє ефіри (фосфіти) при окисленні легко переходять в ортофосфати:



Для алкилзамещенних фосфінов характерна реакція приєднання:



Приєднання до ненасичених ооганічеськім з'єднань, що містять

 кратні зв'язки, і т. д., відбувається по схемі;





Молекули галогеналкила приєднуються з утворенням четвертних фосфонієвих солей:

Четвертні підстави фосфору на відміну від водних розчинів амінов не проявляють лужних властивостей у водному розчині, але утворюють солі при взаємодії з сильними кислотами:



Гідроліз галогензамещенних органічних фосфінов при низькій температурі і в інертному середовищі приводить до утворення фосфінітов:



При нерегульованому гідролізі виходять органічні кислоти п'ятивалентного фосфору.

### Вживання фосфорорганічних з'єднань

Органічні сполуки фосфору є інсектицидами - отрутами для комах, шкідників сільськогосподарських рослин. Застосовуються вони і для захисту сільськогосподарських культур від хвороб і бур'янів.

Фосфорорганічні інсектициди володіють рядом специфічних властивостей: вони токсичні для комах при попаданні всередину, крім того, вони володіють проникаючою дією через захисні покриття тіла комах.



Фосфорні інсектициди всмоктуються через листя, стебло або кореневу систему. Сама рослина стає на деякий період (близько місяця) токсичною для шкідників. І ще одна важлива перевага: фосфорорганічні з'єднання перешкоджають появі стійкості біля подальших поколінь насекомихвредітелей до інсектициду, що вигідно відрізняє їх від широко раніше ДДТ і гексахлорана, що застосовувалися. Увінчався успіхом і пошук органічних сполук фосфору, токсичних тільки по відношенню до комах і малотоксичних для теплокровних тварин і людини. Одним з таких препаратовінсектіцидов є карбофос:



Карбофос вживають для обробки садів, посівів бавовника, цукрового буряка. Він придатний для боротьби з комахами, тлями, кліщами, шкідниками комор і як дезинфікуюче речовину для знищення мух, клопів, тарганів.

Широке практичне використовування фосфорорганічні з'єднання мають як лікарські препарати. Для лікування глаукоми - поширеного важкого очного захворювання - застосовують ліки, що знижують внутрішньоочний тиск. При цьому звужується зіниця. А першою зовнішньою ознакою отруєння органічними сполуками фосфору є звуження зіниці - міоз. Це схожість і наштовхнуло дослідників на думку використовувати фосфорорганічні з'єднання для лікування глаукоми. Ліки під назвами «армії», «фосарбін» і «фосфакол» - прекрасні засоби проти глаукоми:



Природно, органічні сполуки фосфору застосовують в дуже невеликій концентрації - 1 : 10 ТОВ і 1 : 20 ТОВ.

Знайдена біля фосфорорганічних з'єднань і протипухлинна активність. Для терапії деяких злоякісних пухлин використовують лікарські препарати фосфестрол і тіотеф:

Органічні сполуки фосфору - прекрасні комплексообразователі. Це використовується для профілактики і лікування отруєння берилієм, міддю, кадмієм, ртуттю і свинцем. При цьому метал не тільки зв'язується у вигляді комплексу, але і переводиться в розчинну форму, що сприяє видаленню його з організму. Фосфорорганічні з'єднання знайшли і інше вживання в медицині: для лікування паралічів, як стимулятори психічної діяльності і т.д.

Органічні сполуки фосфору грають важную.роль в складних процесах життєдіяльності рослин, людини і тварин. З їх участю відбуваються численні процеси фотосинтезу і обміну речовин. Багато процесів в живих організмах також протікають при активній участі фосфорорганічних з'єднань. Вони беруть участь в побудові молекул нуклєїнових кислот, деяких вітамінів, ферментів і коферментов, гормонів і т.д.

Ферменти і коферменти - похідні вітамінів групи В або органічні сполуки, що містять вітамін групи В як компонент. З ними пов'язаний обширний круг біохімічних реакцій. Це біологічні каталізатори хімічних процесів, властивих живій матерії. Ферменти - органічні сполуки білкової природи, коферменти - органічні сполуки небілкової природи. В складову частину молекули входить пірофосфатная група:





Вітаміни групи В (вітамін В2 - рибофлавін і вітамін В6 - пірідоксин) в організмі використовуються для побудови активної групи численних ферментів і коферментов. В медичній практиці для нормалізації обміну речовин і поліпшення життєдіяльності організму використовуються синтетичні препарати вітамінів В2 і Вв.

Подальші дослідження в медФосфорорганічні з'єднання використовують при збагаченні руд кольорових і рідкісних металів флотацією. Вельми принадною ідеєю є витягання золота з морських і океанських вод. Такі перспективні роботи ведуть із застосуванням комплексонов на основі органічних сполук фосфору. Іонообмінні смоли на основі фосфорорганикі застосовують в аналітичній хімії і у виробництві особливо чистих речовин.

У виробництві полімерів і композицій на їх основі фосфорорганічні з'єднання використовують як стабілізатори окислення і в процесі старіння, коли полімер піддається опромінюванню світлом у присутності кисню. Лаки, мастики, фарби, смоли, каучук і різноманітні полімерні матеріали придбавають підвищену вогнестійкість, морозостійкість і пластичність при додаванні як пластіфікаторов трібутілфосфата, трікрезілфосфата, тріфенілфосфата і інших фосфорорганічних з'єднань. Практичне значення органічні сполуки фосфору мають як індивідуальні розчинники і як компоненти складних розчинників багатьох органічних сполук і пластичних мас. Вони знаходять використовування також в органічному синтезі як каталізатори.

Фашистська Німеччина в період другої світової війни мала свій в розпорядженні бойові отруйливі речовини нервнопаралітічеського дії, синтезованих хіміків концерну «ЯРЕМ Фарбеніндустрі». Це органічні сполуки фосфору, що одержали назви, складені з початкових букв прізвищ хіміків концерну: табун, зарин, зоман:

ицині областей вживання органічних сполук фосфору, що виконують відповідальні біологічні функції, особливо принадні і перспективні.

Окрім вищезгаданих областей вживання, фосфорорганічні з'єднання застосовують в багатьох галузях народного господарства. Великий промисловий інтерес представляють органічні сполуки фосфору, що додають вогнестійкість целюлозі і її похідним (виляск, бавовняні тканини і т. д.). Після обробки бавовняна тканина придбаває вогнестійкість, але всі її механічні властивості зберігаються. Навіть після прання, кип'ячення в мильному розчині і вибілювання така тканина не запалає. Знижена займистість або повна негорючесть характерні і для полімерних фосфорорганічних з'єднань на основі полістиролу, фенолформальдегидних смол і інших високомолекулярних з'єднань.

Вживання органічних сполук фосфору як компоненти змащувальних масел зовні всякої конкуренції. Головне це негорючесть масла. Але одночасно підвищується змащувальна дія масла, йому додається протівоїзносний характер. Присадки до масел попереджають окислення, корозію і забруднення, дозволяють застосовувати масла при надвисокому тиску. Такі масла знайшли вживання в гідравлічних системах турбореактивних і реактивних літаків.

Велике значення придбавають фосфорорганічні комплексообразователі в «мокрій металургії» (так називають способи отримання металів з водних розчинів руд або водних суспензій) - спрощується технологія і підвищується якість розділення і очищення металів.

Органічні сполуки фосфору застосовують в промисловості рідкісних і трансуранових елементів для екстракції цих елементів з руд, наприклад трібутілфосфат сприяє витяганню урану з руд в кислих середовищах.



Вражаюче дію цих грізних бойових отруйливих речовин виявляється на відстані 10-20 км. Вони здатні проникати через дихальні шляхи і шкірний покрив. Практичну перевірку ця зброя масового знищення пройшла в газових камерах концентраційних таборів.

У даний час коєкто на Заході намагається продовжити злочинні діяння фашистів. На основі органічних сполук фосфору синтезовані так звані Vгазы, ще отруйніші. Протиотрутою токсичної дії фосфорорганічних бойових отруйливих речовин є атропін - органічна сполука з класу алкслоїдов. Однією з складових частин комплекту індивідуального пакету протихімічного захисту є шпріцтюбік з розчином атропіну.

Хімія органічних сполук - область, в якій слід чекати багатьох цінного для науки, техніки і народного господарства, що розвивається. На малюнку 21 приведені основні області вживання фосфорорганічних з'єднань. Зліва, внизу, чорний прямокутник. Це небажана, суперечить духу розрядки напруженості область вживання органічних сполук фосфору як бойові отруйливі речовини.

