

Лекція №29

Тема: Фосфорорганічні та сірковмісні органічні сполуки.

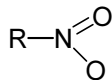
План

1. Загальна характеристика фосфорорганічних сполук (ФОС).
2. Властивості ФОС.
3. Застосування ФОС.
4. Загальна характеристика сірковмісних органічних сполук.
5. Методи добування сірковмісних органічних сполук.
6. Властивості сірковмісних органічних сполук.
7. Застосування сірковмісних органічних сполук.

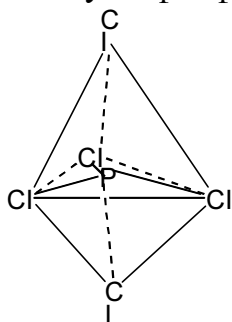
1. Загальна характеристика ФОС.

Фосфор – елемент V групи періодичної системи Д.І. Менделєєва. Його валентні електрони знаходяться на більш високому енергетичному рівні, ніж у азоту, причому вищі займані орбіталі (ВЗО) та нижчі вакантні орбіталі (НВО) достатньо близькі за енергією для здійснення переходу одного р-електрону на 3d-орбіталь.

В цьому випадку, в утворенні зв'язку приймає участь п'ять орбіталей ((C₆H₅)₅P; PCl₅). Більш того, пара електронів аніону зі сторони може займати шосту орбіталь атома фосфору, внаслідок чого останній стає шестивалентним (PF₆⁻). Максимальна валентність азоту дорівнює чотирьом:



Сполуки фосфору (V) мають форму тригональної біпіраміди:



Фосфор на відміну від азоту не утворює стабільних ненасичених сполук типу нітро-, нітрито-, азо- та діазосполук.

Кратні зв'язки P = O і P = CH₂ в сполуках фосфору треба розглядати як ті, що займають проміжні положення між семиполярним та π-зв'язком типу 2p-3d (участь 3d-орбіталі атома фосфору у боковому перекриванні з 2p-орбіталами атомів O та C неефективна).

Валентні електрони атому фосфору розміщуються далі від ядра, ніж в атомі азоту, та тому більш лабільні. Енергія зв'язків P-H та P-C значно нижче, ніж відповідно N-H та N-C.

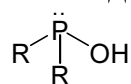
Енергія зв'язків фосфору й азоту

Зв'язок	Енергія кДж/моль	Зв'язок	Енергія кДж/моль
P-H(PH ₃)	322	N-H(NH ₃)	394,8
P-C	264	N-C	304,8
P-O	398	N-O	209
P-Cl(PCl ₃)	326,5	N-Cl	192,6

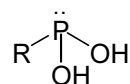
Зв'язок P-H легко окислюється на повітрі. У той же час фосфор утворює більш міцні зв'язки з сильними акцепторами електронів (киснем, галогенами).

Найбільш характерними є сполуки фосфору (III) та P (V). Родоначалником фосфору (III) є фосфорні PH₃ (аналог NH₃). Алкілфосфіни (R₃P, R₂PH, RPH₂) – аналоги амінів, а солі фосфонія (R₃P⁺H·Cl⁻, R₄P⁺·Cl⁻) – подібні четвертинним амонієвим сполукам.

Продукти заміщення атомів водню в фосфінах на OH-групу відносяться до кислот:

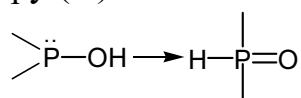


Диалкілфосфоніста кислота

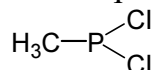


Алкілфосфоніста кислота

Характерно, що група P-OH нестійка та перегрупується в сполуку фосфору (V):



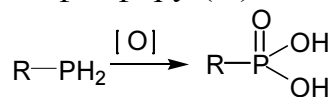
Продукти заміщення групи OH на Hal можна розглядати як галогенангідриди відповідних кислот:



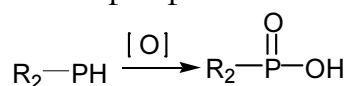
Дихлорангідрид метилфосфоністої кислоти (метилдихлорфосфін)

2. Властивості ФОС.

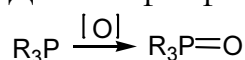
Сполуку фосфору (III) проявляють нуклеофільні властивості за рахунок неподіленої пари електронів, легко окислюються та перетворюються в сполуки фосфору (V).



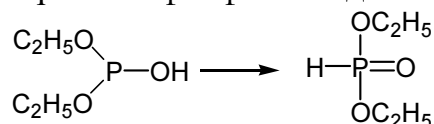
Алкілфосфонова кислота



Диалкілфосфінова кислота



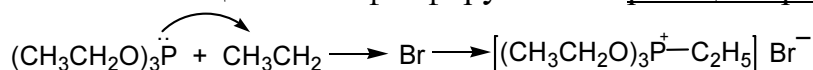
Триалкілфосфіноскід



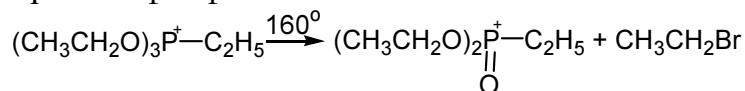
Диетилфосфїт

Диетилфосфонат

Важливе місце в хімії фосфору займає реакція Арбузова.



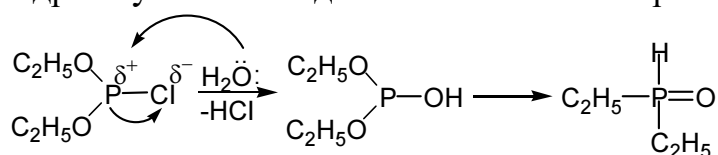
Триетилфосфіт



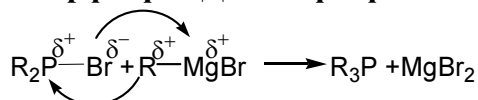
У молекулі трьоххлористого фосфору рухливість вільної пари електронів знижена, тому його алкілування потребує застосування електрофільного каталізатора – кислоти Льюїса:



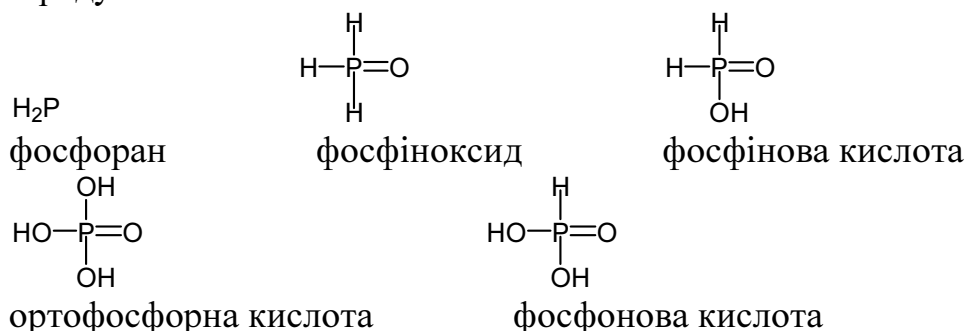
У той же час атом фосфору, зв'язаний з акцепторами електронів, наприклад, галогенами, киснем, стає електронodefіцитним і може бути атакований нуклеofільним реагентом (Н-ОН, R-ОН, R⁻, Н⁻). Зв'язок Р-Нal легко гідролізується та відновлюється магнійорганічними сполуками:



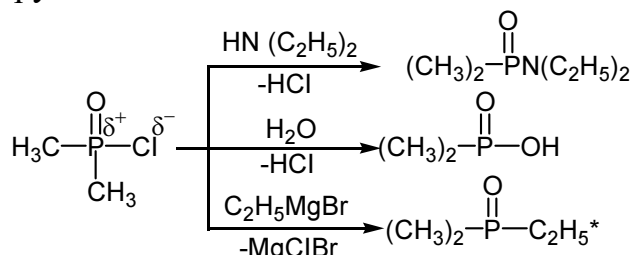
Диетилхлорфосфін Диетилфосфониста кислота Диетилфосфіноксид



Сполуки фосфору (V) більш стійкі, ніж Р (III), вони розглядаються як похідні ряду:



Сполуки, що містять зв'язки Р-Cl, Р-OR та Р-N, класифікують як галогенангідриди, ефіри і амідн відповідних кислот. Найбільш типовими реакціями сполук цього ряду є реакції нуклеofільного заміщення біля атома фосфору.

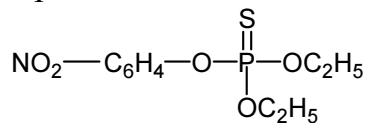


3. Застосування.

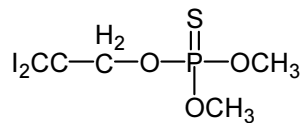
Фосфор – один з найважливіших біогенних елементів, що входить до структури нуклеотидів і їх полімерів (нуклеїнових кислот), коферментів (АТФ, АДФ), фосфоліпідів.

Серед синтетичних фосфорорганічних сполук – значна кількість біологічно активні речовини. Більшість з них (близько 150) використовують в якості пестицидів (інсектицидів, дефоліантів і фунгіцидів).

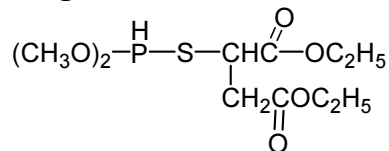
Приклади інсектицидів:



тіофос

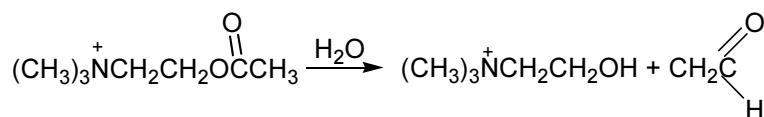


дихлофос



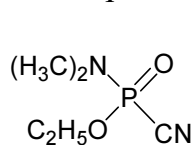
карбофос

Більшість органічних сполук фосфору є токсичними для хребетних, що потребує уваги при їх використанні. Фосфорорганічні сполуки інгібують життєважливі естерази – холінестерази – ферменти, що гідролізують ацетохолін:

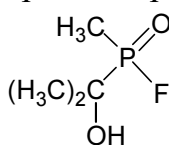


Серед фосфорорганічних сполук знайдені препарати проти пухлин.

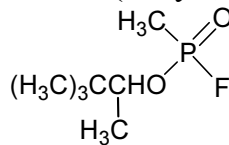
До типу фосфорорганічних похідних ангідридів, ефірів або амідів відносяться речовини нервовопаралітичної дії (табун, зарин, зоман, Vx-гази):



Табун



Зарин



Зоман

Гідроліз цих токсичних речовин відбувається в кислому, а ще краще – в лужному середовищі, що призводить до утворення малотоксичних або нетоксичних продуктів.

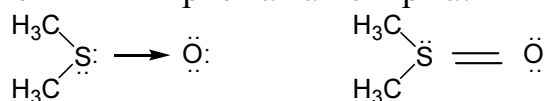
4. Загальна характеристика сірковмісних органічних сполук.

Сірка – елемент VI групи періодичної системи Д.І. Менделєєва. За електронною будовою подібний кисню. Валентні електрони в атомі сірки знаходяться на третьому енергетичному рівні. В атомі сірки легко здійснюється перехід електронів на вакантні 3d-орбіталі, так як ВЗО (3p⁻) і НВО (3d⁻) близькі за енергією. Тому поряд з дво- та чотирьохвалентною сіркою відомі сполуки шестивалентної сірки. Наприклад, в утворенні SF₆ приймають участь шість орбіталей атома сірки, в тому числі дві 3d-орбіталі. Так як в атомі сірки валентні електрони далеко віддалені від ядра, легко поляризуються, ніж в атомі кисню, сірка утворює стабільні сполуки з акцепторами електронів (Cl, O) (SF₄, SF₆, R₂S⁺-O⁻, SO₃).

Для сірки, як і для фосфору, слабо виражена здібність 3p-орбіталі утворювати π-зв'язки. Так, на відміну від O₂, молекула S₂ дуже нестійка, тому сірка утворює циклічну форму S₈.

3d-орбіталі більш активні в π-перекриванні.

Таким чином валентність сірки в диметилсульфоксиді займає проміжне положення між трьома та чотирма:



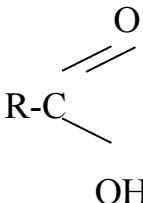
Ця сполука має тетраедричну будову. Характерно, що зв'язок S-H менш міцний (347 кДж/моль) ніж O-H (465 кДж/моль), тому H₂S, R-SH, - більш сильні кислоти, ніж відповідні кисеньовмісні аналоги (на 6-7 порядків).

Група S-H називається меркаптогрупою (або тіоловою). Сполуки, що містять SH-групу називають меркаптанами або тіолами (метилмеркаптан, метилтіол):



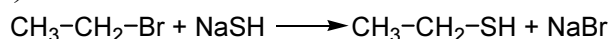
Меркаптани важко розчинні у воді, добре розчинні в органічних розчинниках.

Нижчі представники – рідини, вищі тверді речовини; мають неприємний запах, їх додають як одорант до природного газу.

Сірквмісні сполуки	Кисеньовмісний аналог
H-S-H сірководень	H-O-H
R-S-H тіоли	R-OH спирт
R-C-OH S тіонкарбонова кислота	 OH карбонова кислота

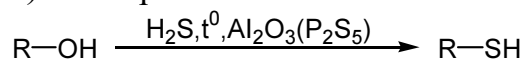
5. Методи добування:

а) з галогенпохідних

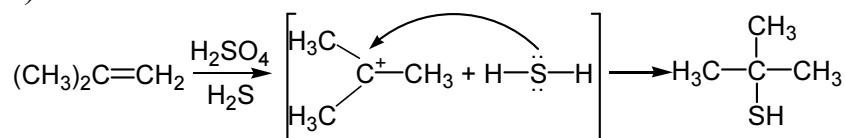


б) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Br} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Na} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{-S}^{\text{H}}\text{-C}_2\text{H}_5 + \text{NaBr}$

в) із спиртів



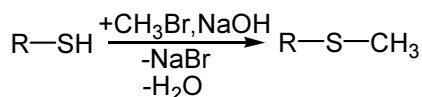
г)



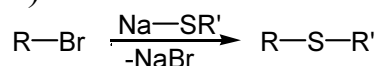
Природне походження:

Алкілсульфіди:

1)

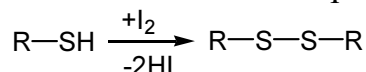


2)

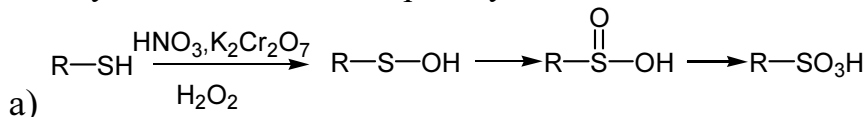


Дисульфіди:

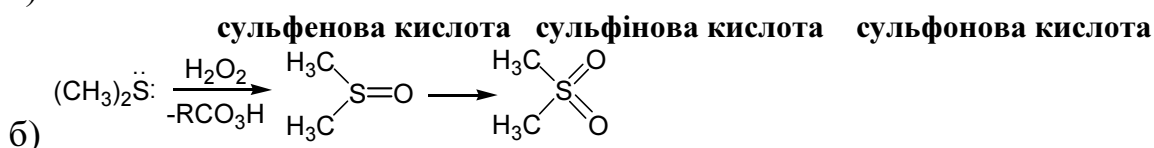
М'яке окислення меркаптанів:



Сполуки двовалентної сірки дуже легко окислюються:



а)



б)

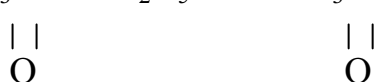
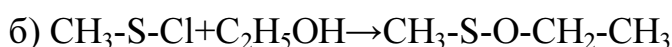
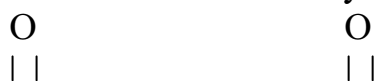
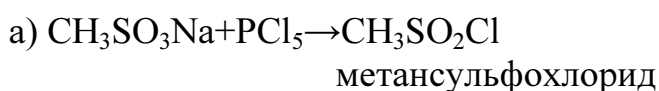
диметилсульфоксид диметилсульфон

При окисленні тиоспиртів на відміну від спиртів окислюється сірка, а не атом вуглецю.

Сульфенові кислоти (RSOH) дуже нестійкі, легко окислюються, але достатньо стійкі деякі їх похідні: галогенангідриди (RSCl), складні ефіри (R-SOR) й амідни (R-SNH₂).

Більш стійкі сульфінові кислоти (R-SO₂H), але вони також легко окислюються до сульфонової кислоти R-SO₃H.

Сульфокислоти – сильні кислоти, що утворюють солі, галогенангідриди, складні ефіри, амідни:



етиловий ефір метансульфоїкислоти

Ефіри сульфокислот – активні алкілюючі речовини. Сірковмісні функціональні групи: -SH, -S-, -S-S-, >C = S- структурні елементи багатьох біоактивних органічних молекул: амінокислот (цистина H₂SCH₂CH(NH₂)COOH), білків, коферментів.

Для груп S-H характерне легке окислення з утворенням дисульфідів.

Сірковмісні сполуки володіють широким спектром пестицидної активності: фунгіциди, інсектициди; входять до складу хлорамінів, детергентів.

Література

1. Степаненко Б.Н. Курс органической химии. (в 2-х частях), ч. 2. Карбоциклические и гетероциклические соединения. Учеб. для вузов. 6-е перер. и доп. М.: Высшая школа. 1981.
2. Тейлор Г. Основы органической химии для студентов нехимических специальностей./ пер. с англ. Е.Д./ М.: Мир. 1989.
3. Черных В.П., Зименковский Б.С., Гриценко И.С. Органическая химия. В 3-х томах. Харьков: Основа. 1993, 1995, 1998.
4. Домбровський А.В. Органічна хімія. Навч. посіб. – К.: Вища школа. 1991