

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Т.А. Сарычева, Л.В. Тимощенко

**ФТОРУГЛЕВОДОРОДЫ, КРАУН-ЭФИРЫ И
АЛКИЛФОСФАТЫ. ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ ИЗ
КУРСА «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2010

УДК 546.18(075.8)
ББК 24.125я73
С208

Сарычева Т.А.
С208 Фторуглеводороды, краун-эфиры и алкилфосфаты. Избранные главы из курса «Органическая химия»: учебное пособие /Т.А. Сарычева, Л.В. Тимощенко – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. 29 – с.

В пособии рассматриваются методы синтеза, химические свойства и области применения органических соединений фосфора, краун-эфиров и алкилфосфатов

Пособие предназначено для студентов, обучающимся по направлению 240600 "Химическая технология материалов современной энергетики", специальностям 240601 "Химическая технология материалов современной энергетики" и 240603 "Химическая технология редких элементов и материалов на их основе". Может быть полезно студентам химикам для углубленного изучения отдельных разделов органической химии.

УДК 546.18(075.8)
ББК 24.125я73

Рецензенты

Кандидат химических наук,
доцент кафедры химии СибГМУ
И.А. Передерина

Кандидат химических наук,
доцент кафедры органической химии ТГПУ
А.С. Минич

© ГОУ ВПО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет», 2010
© Сарычева Т.А., Тимощенко Л.В., 2010
© Обложка. Издательство Томского
политехнического университета, 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛАВА 1. ФТОРУГЛЕВОДОРОДЫ	4
1.1. Физические свойства	4
1.2. Способы получения	5
1.2.1. Галогенирование углеводородов	6
1.2.2. Нуклеофильное замещение хлора и других галогенов	7
1.2.3. Получение фторуглеводородов из карбонильных соединений и карбоновых кислот	9
1.2.4. Получение фтораренов из солей диазония (реакция Шимана)	9
1.2.5. Получение фторбензола через фенилталлийди(трифторацетат)	10
1.2.6. Пиролиз смешанных галогенидов	11
1.3. Реакции фторуглеводородов	11
1.3.1. Нуклеофильное замещение галогена	12
1.3.2. Реакции элиминирования	13
1.3.3. Реакции восстановления	14
1.4. Применение фторуглеводородов	14
ГЛАВА 2. КРАУН-ЭФИРЫ	17
2.1. Номенклатура	17
1.2. Свойства краун-эфиров	18
2.3. Способы получения	20
2.4. Применение краун-эфиров	21
ГЛАВА 3. ЭФИРЫ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ	22
3.1. Классификация, номенклатура	22
3.2. Способы получения	22
3.2.1. Этерификация спиртов и фенолов	23
3.2.2. Взаимодействие хлорокси фосфора со спиртами, алкоголями и фенолами	23
3.2.3. Окисление фосфитов	24
3.3. Реакции эфиров фосфорной кислоты	25
3.3.1. Гидролиз эфиров фосфорной кислоты	25
3.3.2. Образование комплексов с солями металлов	26
3.3.3. Реакции замещения с участием алкилфосфатов	26
3.4. Применение эфиров фосфорной кислоты	27
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	28

ГЛАВА 1. ФТОРУГЛЕВОДОРОДЫ

Фторуглеводороды заметно отличаются от остальных галогенидов не только способами получения и свойствами, но также и тем, что многие из них имеют особую практическую ценность. Они используются как хладагенты, аэрозольные пропелленты, пламегасители, термостойкие материалы, лекарственные препараты и т. п.

1.1. Физические свойства

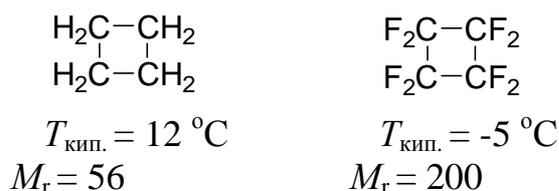
Физические свойства некоторых галогенопроизводных сопоставлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1.

Физические свойства некоторых галогенопроизводных

Галогеноуглеводород	Температура кипения, °C				Плотность, г/см ³			
	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
CH ₃ X	-78,6	-24,2	3,56	42,5	0,877 (при - 79 °C)	0,991 (при - 25 °C)	1,732	2,290
C ₂ H ₅ X	-37,7	12,2	38,0	72,2	0,816 (при - 37 °C)	0,921	1,430	1,993
CH ₂ X ₂	-51,6	40,1	98,2	180 (разл.)	-	1,336	2,495	3,325
CHX ₃	-82,2	61,3	149,5	210 (разл.)	-	1,498	2,890	4,008
CHX ₄	-128	76,8	189,5	90,0 (возг.)	1,96 (при - 184 °C)	1,595	3,420	4,320
C ₆ H ₅ X	85	132	156	-	1,024	1,066	1,495	

Из приведенных данных видно, что фториды имеют очень низкие температуры кипения. Многие фториды – газы, в то время как соответствующие хлориды и бромиды – жидкости. Особенно интересны перфториды алканов. Несмотря на огромное возрастание молекулярной массы по сравнению с соответствующими алканами (примерно, в четыре раза), их температуры кипения мало отличаются от температур кипения соответствующих углеводородов. Так, октафторциклобутан кипит на 17 ° ниже циклобутана, несмотря на то, что его молекулярная масса на 350 % больше:



Это указывает на необыкновенно малые силы Ван-дер-Ваальса, проявляемые атомом фтора в органических фторпроизводных, что зависит от его малой поляризуемости. Атом фтора, в сравнении с другими галогенами, прочно удерживает свои электроны. Этим объясняется и несмачиваемость изделий из полимерных перфторуглеводородов никакими жидкостями.

Следует отметить, что фториды отличаются низкими показателями преломления, а иодиды – необыкновенно высокими, что также объясняется низкой поляризуемостью фтора и высокой поляризуемостью иода.

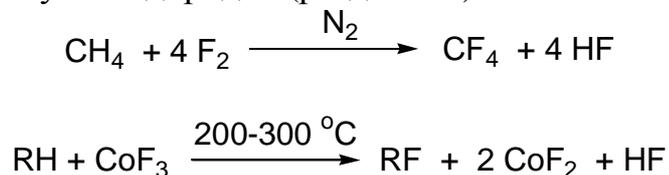
Полифторуглеводороды отличаются от других галогеноводородов термической устойчивостью и химической инертностью, что позволяет использовать их в специальных областях промышленности.

Физиологическое действие фторорганических соединений изменяется в чрезвычайно широких пределах. Дифтордихлорметан и насыщенные фторуглеводороды, по-видимому, совершенно нетоксичны. С другой стороны, перфторизобутилен токсичнее фосгена (COCl_2). Фторацетат натрия ($\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Na}$) и 2-фторэтанол представляют собой токсичные фторпроизводные кислородсодержащих соединений, в то же время трифторацетат натрия (CF_3COONa) не обладает токсическим действием.

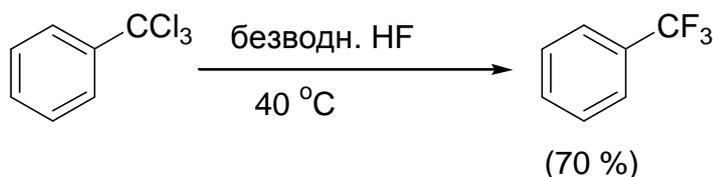
1.2. Способы получения

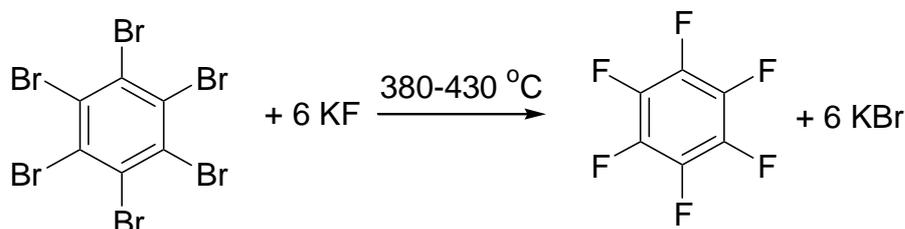
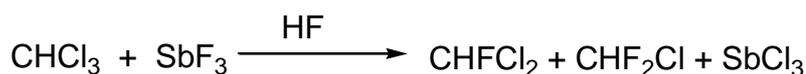
Основные способы получения фторуглеводородов следующие:

1. Галогенирование углеводородов (разд. 1.2.1):

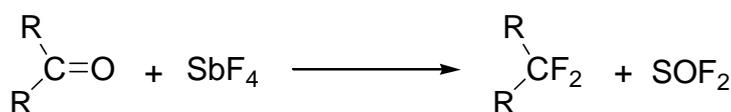


2. Нуклеофильное замещение хлора и других галогенов (разд. 1.2.2):



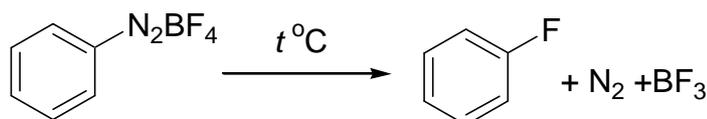


3. Получение фторуглеводородов из карбонильных соединений и карбоновых кислот (разд. 1.2.3):

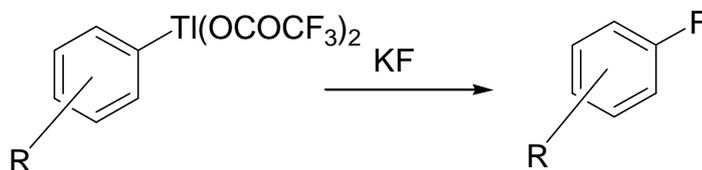


4. Получение фтораренов

а) из солей диазония (разд. 1.2.4):



б) из арилталлийди(трифторацетатов) (разд. 1.2.5):

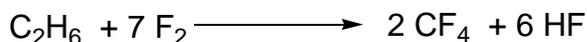


5. Пиролиз смешанных галогенидов (разд. 1.2.6):



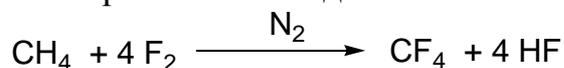
1.2.1. Галогенирование углеводородов

Реакция фтора с углеводородами экзотермична: со свободным фтором она идет со взрывом и сопровождается полной деструкцией молекулы углеводорода. Это происходит потому, что при фторировании выделяется 435,4 кДж/моль, а для разрыва связи С-С требуется всего 350 кДж/моль. Продуктами реакции являются CF_4 и HF :

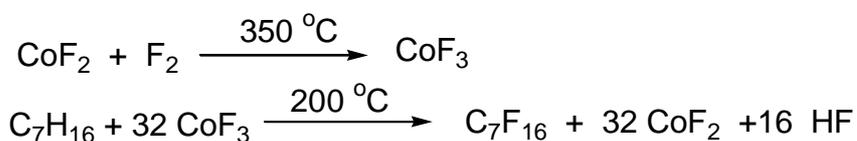


При недостаточном количестве фтора углерод выделяется в виде сажи.

Разбавление фтора азотом, гелием или применение растворителей (полностью фторированных углеводородов) позволяет получать полифторпроизводные с хорошими выходами:



Очень хорошие результаты дает не прямое фторирование углеводородов с использованием фторида кобальта (III). CoF_3 действует более умеренно, чем элементарный фтор. CoF_3 получают, пропуская фтор через слой фторида кобальта (II) при 350°C . Далее через фторид кобальта (III) пропускают углеводород:



Этим способом удается получить из *n*-гептана около 90 % перфторгептана (*перфтор* означает, что все атомы водорода в углеводороде замещены на атомы фтора).

Аналогично в качестве фторирующих агентов можно использовать AgF_2 , CeF_4 , MnF_2 и др.

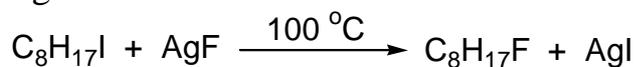
К недостаткам метода можно отнести трудности получения фтора и неудобства при обращении с ним, а также то, что половина фтора превращается в дешевый HF. (Примечание: фтор получают электролизом HF)

Перфторуглеводороды можно получить электролитическим методом. Этот метод заключается в электролизе кислого фторида калия $\text{KF}\cdot\text{HF}$ с угольным анодом в присутствии углеводорода. Фторирование идет на аноде. Этот метод дешевле, чем фторирование с использованием CoF_3 .

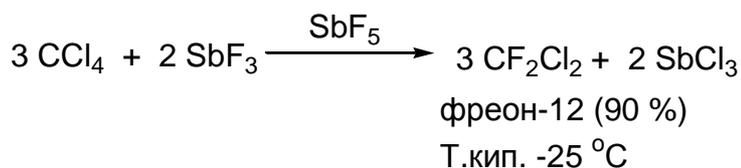
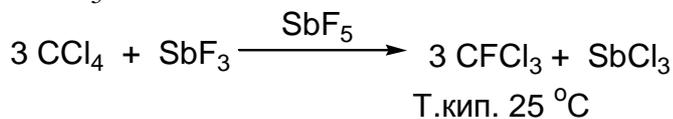
1.2.2. Нуклеофильное замещение хлора и других галогенов

Монофторпроизводные и фторпроизводные с заданным положением фтора в цепи получают из соответствующих хлор-, бром- и иодпроизводных.

Для получения монофторпроизводных лучше использовать иодпроизводные и AgF:



Для обмена атом фтора одного и более атомов галогена используют хлоруглеводород и фторид сурьмы (III). Так, замещение одного или двух атомов хлора в CCl_4 на атом фтора осуществляется в присутствии SbF_3 , содержащего SbF_5 :



Трехфтористую сурьму может непрерывно регенерировать из хлорида сурьмы (III) добавлением безводного фтористого водорода:



При использовании HF и SbF_5 образуется смесь фторхлоруглеводородов:

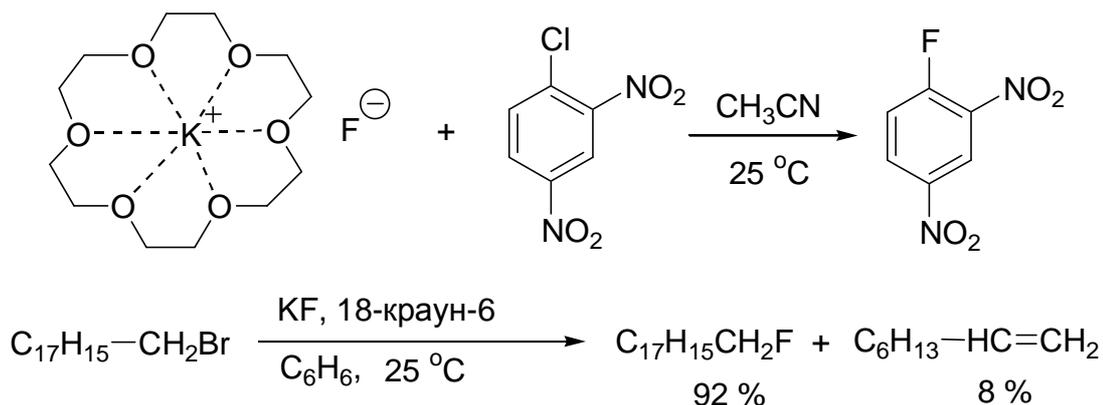


Нуклеофильное замещение хлора на фтор в ароматических соединениях проходит в жестких условиях (Н. Н. Ворожцов младший, Г. Г. Якобсон). Реакцию проводят в автоклаве при нагревании:



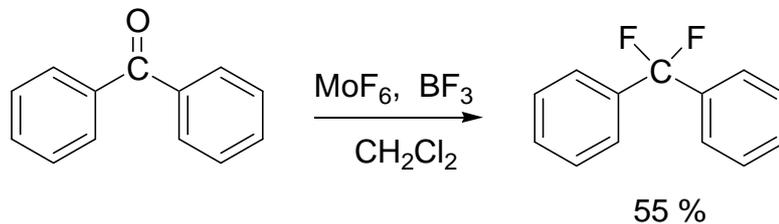
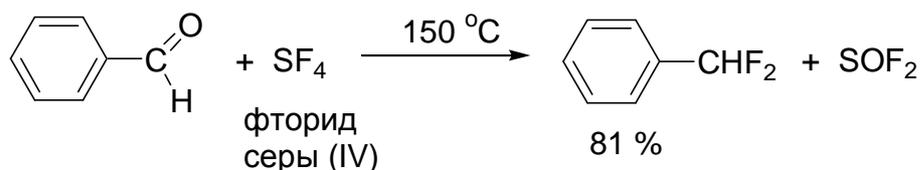
Гексабромбензол реагирует с фторидом калия в более мягких условиях – при температуре 380–430 °С.

Очень легко проходит замещение при действии на органический галогенид комплексов KF с краун-эфирами. Эти комплексы хорошо растворяются в органических соединениях, мало пригодных для растворения галогенидов щелочных металлов. Так, фторид-ион, входящий в растворимый в бензоле комплекс $\text{KF} - 18\text{-краун-6}$ (1), называют «голым фторид-ионом».

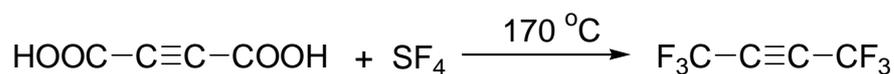
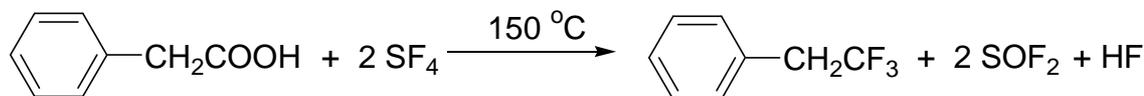


1.2.3. Получение фторуглеводородов из карбонильных соединений и карбоновых кислот

Дифторпроизводные с двумя атомами фтора у одного атома углерода можно получать из альдегидов и кетонов:



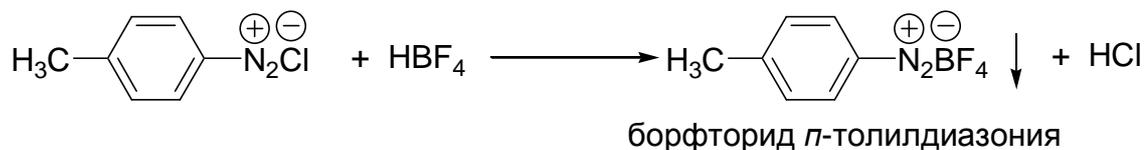
1,1,1-Трифторпроизводные получают действием фторида серы (IV) на карбоновые кислоты:



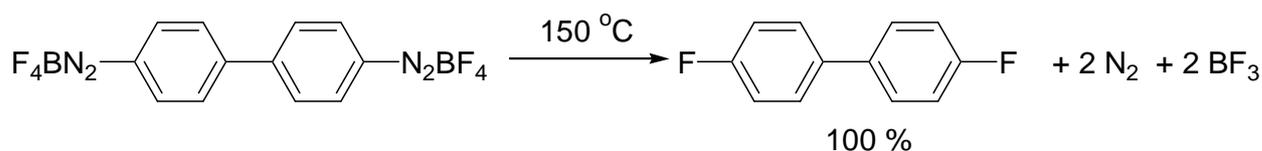
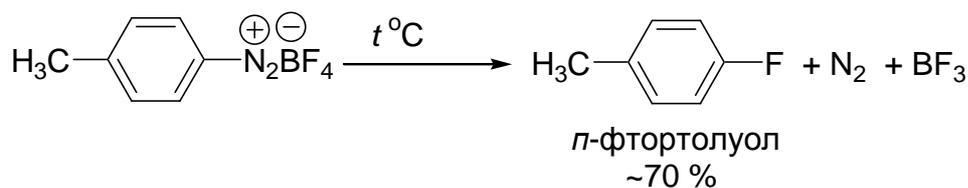
1.2.4. Получение фтораренов из солей диазония (реакция Шимана)

Замещение диазогруппы на фтор проводят следующим образом: к раствору соли диазония прибавляют бромфтористоводородную кислоту

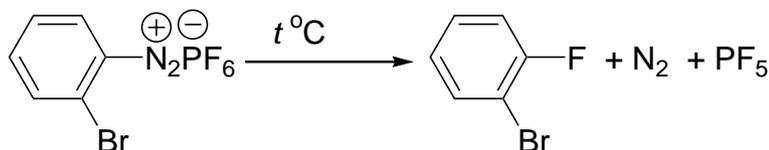
(HBF_4), выпавший в результате реакции осадок борфторида диазония отфильтровывают, промывают и сушат:



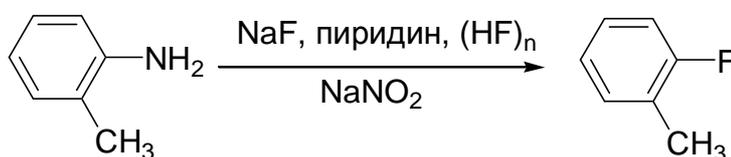
Борфториды диазония – довольно устойчивые соединения. При нагревании сухой борфторид диазония разлагается с образованием арилфторида:



Вместо борфторида диазония можно использовать гексафторфосфаты диазония ArN_2PF_6 :



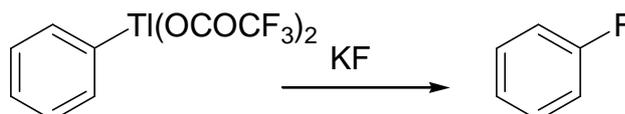
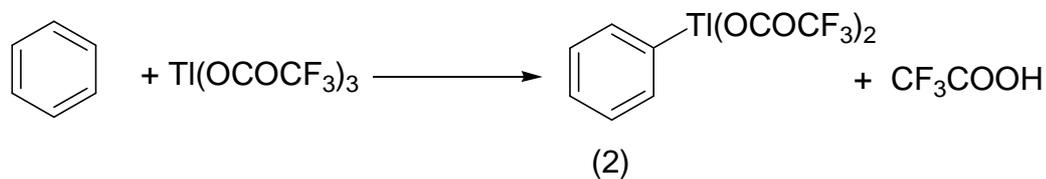
Фторбензол и его гомологи можно получить реакцией диазотирования в необычной системе пиридин – полигалогенфторид:



1.2.5. Получение фторбензола через фенилталлийди(трифторацетат)

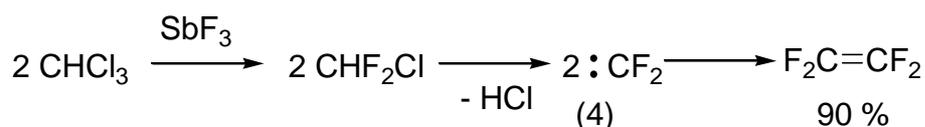
Бензол реагирует с трифторацетатом таллия в трифторуксусной кислоте с образованием фенилталлийди(трифторацетата) (2), который

используется для синтеза ароматических соединений различных классов. Фторбензол получают, обрабатывая фенилталлийди(трифторацетат) фторидом калия:



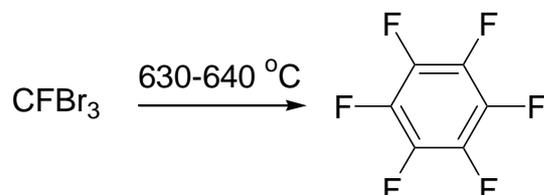
1.2.6. Пиролиз смешанных галогенидов

Дифторхлорметан, который получают из хлороформа, при пиролизе образует тетрафторэтилен (3) – мономер для синтеза тефлона:

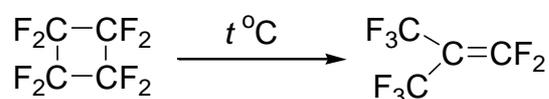


Предполагают, что реакция происходит с участием дифторкарбена (4).

Пиролиз CBr_3F и CF_2Cl_2 приводит к гексафторбензолу (Дезиран):



Перфторизобутилен получают пиролизом перфторциклобутана:



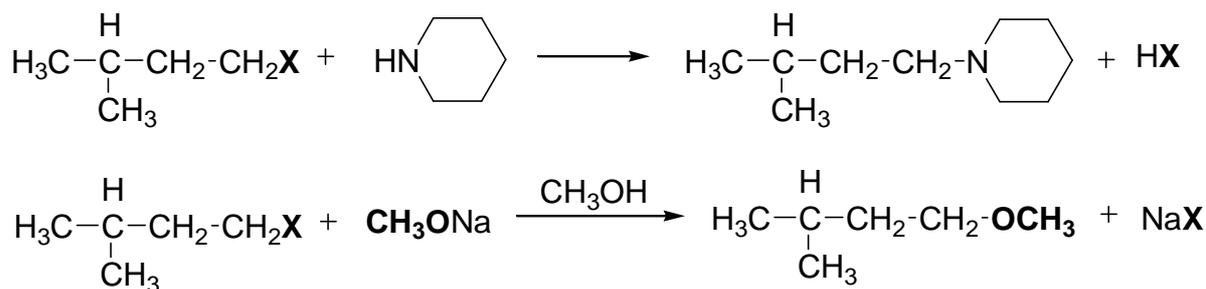
1.3. Реакции фторуглеводородов

Фторуглеводороды вступают в те же реакции, что и остальные галогениды, однако эти превращения отличаются и по скорости, и по условиям, и по направлению реакций.

1.3.1. Нуклеофильное замещение галогена

Наиболее важной реакцией органических галогенидов является реакция нуклеофильного замещения галогена.

Энергия связей углерод–галоген падает в ряду: **F > Cl > Br > I**, и поэтому в тех случаях, когда стадия, лимитирующая скорость, включает разрыв связи углерод–галоген, фторированные соединения часто проявляют наименьшую реакционную способность. В качестве примера можно привести реакции различных изопентилгалогенидов с пиперидином и метилатом натрия:



где X = F, Cl, Br, I

Относительная реакционная способность изопентилгалогенидов в этих реакциях представлена в табл. № 2.

Таблица 1.2.

Относительная реакционная способность изопентилгалогенидов

Реагент	K _{отн.} для X			
	F	Cl	Br	I
C ₅ H ₁₁ N	1	68,5	17800	50500
CH ₃ ONa	1	71	3550	4500

Перфторуглеводороды также инертны в условиях гидролиза, вплоть до 500 °С. Например, бензотрифторид C₇H₅F₃, в отличие от бензотрихлорида, не гидролизуются и не вступают в реакции замещения.

В то время как порядок реакционной способности алкилгалогенидов соответствует энергии связи углерод–галоген и имеет вид: **I > Br > Cl > F**; для арилгалогенидов часто наблюдается обратный порядок реакционной способности: **F >> Cl ~ Br ~ I**. Так, в реакции различных *n*-нитроарилгалогенидов с пиперидином относительные скорости отличаются незначительно, за исключением фтора (табл. 1.3).



Таблица 1.3.

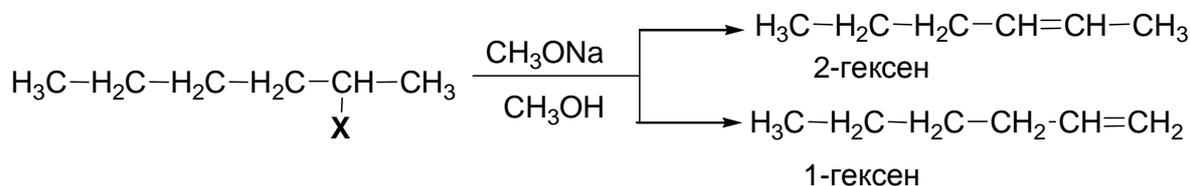
Относительная реакционная способность *n*-нитроарилгалогенидов

X	F	Cl	Br	I
K_{отн.}	412	1	1,17	0,26

В данном случае фтор является самой лучшей уходящей группой среди галогенов. Данная реакция протекает по механизму S_NAg . В этом случае связь C–Hal разрушается *после лимитирующей стадии*, и природа уходящего галогена не должна заметно сказываться на скорости реакции, что и иллюстрирует табл. 1.3 для всех галогенов, кроме фтора. Рассмотренный случай является примером влияния элемента, а, именно, фтора.

1.3.2. Реакции элиминирования

Природа галогена в алкилгалогенидах влияет на направлении реакций β -элиминирования галогеноводорода под действием основания. Так, в реакции 2-галогенгексанов с метилатом натрия в метаноле возможно образование двух изомерных алкенов: 2-гексена и 1-гексена. Соотношение этих алкенов зависит от природы галогена.



где X = F, Cl, Br, I

В табл. 1.4 приведено процентное содержание 1-гексена в продуктах данной реакции с участием различных галогенидов. Наибольшее количество 1-гексена образуется при использовании фторида, в то время, как с другими галогенидами, основным продуктом является 2-гексен, т. е. элиминирование проходит по правилу Зайцева.

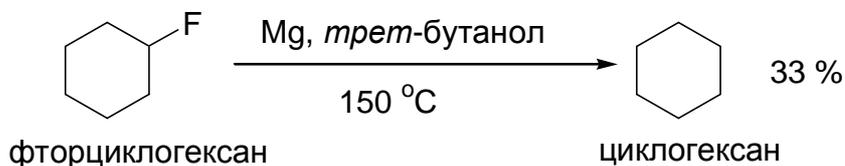
Таблица 1.4

Содержание 1-гексена в продуктах реакции различных галогенидов

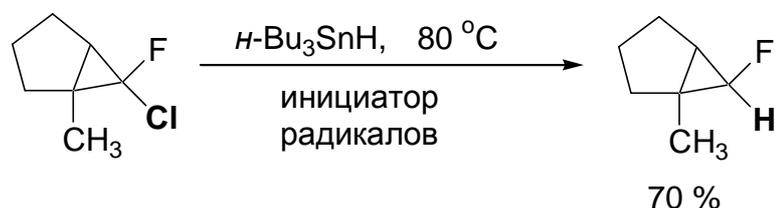
X	F	Cl	Br	I
Содержание 1-гексена, %	70	33	28	19

1.3.3. Реакции восстановления

Для восстановления фторидов используют те же методы, что и для восстановления других органических галогенидов.



В ряду $R-I > R-Br > R-Cl > R-F$ восстановление замедляется, и для восстановления фторорганических соединений требуются более жесткие условия. Это обстоятельство позволяет проводить селективное замещение галогена на водород в смешанных галогенидах:



1.4. Применение фторуглеводородов

Области применения органических соединений фтора чрезвычайно разнообразны. Это вызвано их уникальными свойствами: химической инертностью, термостойкостью, аномально высокой способностью растворять газы.

Большое количество этих соединений используется как хладоагенты (фреоны, хладоны), промышленные растворители и аэрозольные пропелленты.

В отличие от аммиака, ранее использовавшегося в холодильных установках, фреоны инертны, как правило, нетоксичны, не имеют запаха и не горючи, поэтому они нашли широкое применение в холодильниках, кондиционерах, в бытовых аэрозольных баллончиках.

Важнейший хладон – дифтордихлорметан (фреон–12) имеет температуру кипения $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Фтортрихлорметан (фреон–11) кипит при температуре $23,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, он используется как хладоагент, пропеллент, теплоноситель и вспениватель для пенополиуретана. Дифторхлорметан (фреон–22) CHF_2Cl кипит при $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ и используется в производстве тетрафторэтилена.

Бромфторсоединения CF_3Br , CF_2Br_2 и CF_2ClBr являются чрезвычайно важными средствами для тушения пожаров.

Полифторированные соединения обладают уникальными маслоотталкивающими свойствами и используются в качестве поверхностно-активных веществ.

В ходе второй мировой войны возникла необходимость в пластических материалах и смазочных средствах, обладающих необычной химической и термической стабильностью. Такие материалы были нужны для многих целей: в частности, для изготовления насосных устройств, использовавшихся при отделении ^{235}U от ^{238}U путем диффузии гексафторида урана, обладающего сильными корродирующими свойствами, через пористые мембраны. Было целесообразно попытаться использовать для этой цели инертные вещества, состоящие только из углерода и фтора (фторуглеводороды или перфторуглеводороды).

Перфторуглеводороды – не горючи, разлагаются при 600–800 °С, устойчивы к действию кислот, щелочей и окислителей. Они применяются как диэлектрики, теплоносители и смазочные масла.

Перфторциклобутан $(\text{CF}_2)_4$ используется как хладагент и пропеллент для пищевых и ингаляционных аэрозольных упаковок.

Перфтордекалин $(\text{C}_{10}\text{F}_{18})$, благодаря высокой способности растворять кислород и углекислый газ, используется как газопереносящая среда для кровезаменителей и перфузии изолированных органов. (Перфузия – пропускание крови или физиологического раствора через сосуды изолированных органов, применяют в медицине при пересадке органов).

Удивительный результат был получен при полной замене крови в организме собак и обезьян на эмульсию перфторуглеводородов: оказалось, что животные не только выживают, но и полностью восстанавливают собственное кровоснабжение.

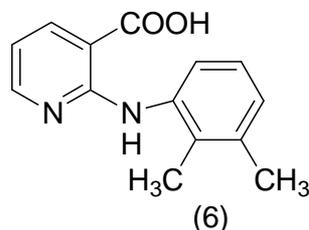
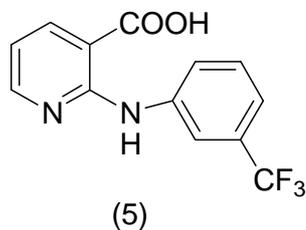
Тетрафторэтилен при полимеризации образует политетрафторэтилен (тефлон, фторопласт-4):



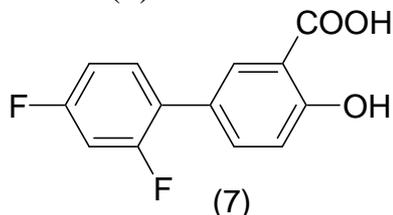
Фторопласт-4 применяют в производстве электроизоляционных пленок и труб, подшипников, уплотнителей, прокладок, поршневых колец, авиационных шлангов, труб, протезов органов человека, жгутов и лент; суспензии фторопласта используют для нанесения антикоррозионных и электроизоляционных покрытий на металлы.

Фторопласт-4 можно использовать в интервале температур от –270 до +260 °С; его температура разложения более 415 °С.

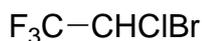
Многие исследования направлены на введение атомов фтора в биологически активные соединения или уже известные лекарственные препараты. Это связано с тем, что атом фтора повышает физиологическую активность лекарственного средства. Например, нифлумовая кислота (5) более активна, мефеналиевая кислота (6):



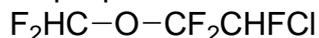
Оба соединения являются нестероидными противовоспалительными препаратами и анальгетиками. Таким же действием обладает дифлунисал (7):



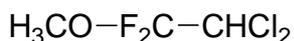
С 1950-го года в качестве средств для ингаляционного наркоза начали применять фторированные углеводороды, которые были синтезированы для технических целей, но при изучении показали сильное общенаркотическое действие. Эти вещества имели ряд преимуществ: взрывобезопасны (в отличие от диэтилового эфира и циклопропана), нетоксичны (в отличие от хлороформа), имеют большую глубину и меньшие побочные эффекты. Первый препарат этой группы, фторотан, применяется до сих пор. В дальнейшем стали использовать и другие фторсодержащие препараты:



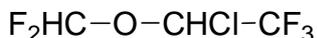
фторотан



энфлуран



метоксифлуран



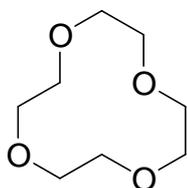
изофлуран

ГЛАВА 2. КРАУН-ЭФИРЫ

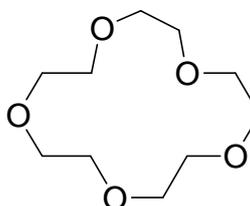
Краун-эфиры – крупные циклические молекулы (макроциклы), которые состоят из чередующихся этиленовых мостиков $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ и атомов кислорода. В некоторых случаях часть атомов O заменена атомами N или S. Форма таких молекул напоминает корону, что и определило их название (*англ.* crown – корона).

2.1. Номенклатура

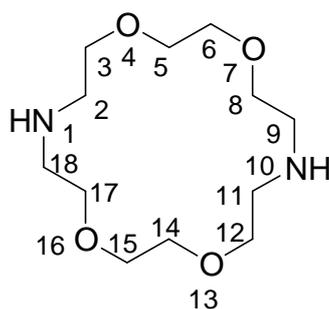
Формально все краун-эфиры можно отнести к классу гетероциклических соединений, однако необычные свойства таких соединений позволили выделить их в самостоятельный класс, в связи с чем для составления названий были предложены специальные правила. Название содержит слово «краун», цифра перед этим словом обозначает общее число атомов в цикле, а цифра в конце названия указывает на количество гетероатомов O, N и S. В названии не указывают наличие в цикле атомов O (это подразумевается), но если в цикле есть иные гетероатомы (кроме кислорода), например, азот или сера, то их количество указывают, добавляя к названию приставки *ди-* или *три-*, а положение в цикле – с помощью числовых индексов, предварительно нумеруются все атомы в цикле.



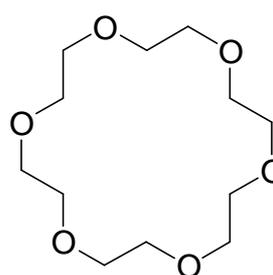
12-краун-4



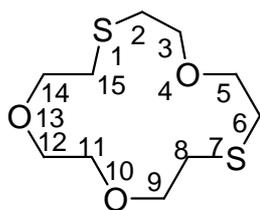
15-краун-5



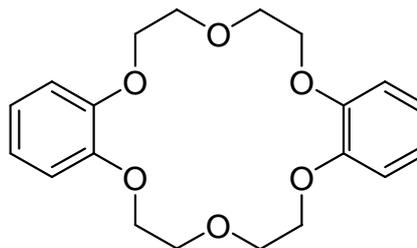
1,10-диаза-18-краун-6



18-краун-6



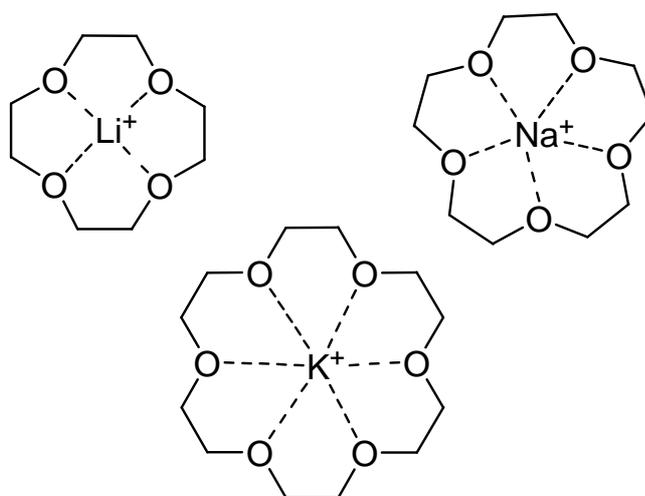
1, 7-дитиа-15-краун-5



дибензо-18-краун-6

1.2. Свойства краун-эфиров

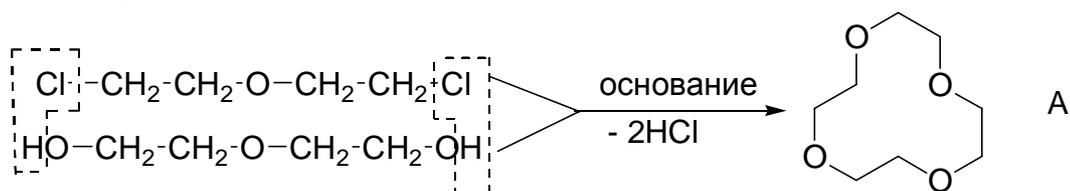
Краун-эфиры относятся к классу простых макроциклических эфиров. Они содержат фрагмент С–О–С, характерный для простых эфиров, а также могут включать фрагменты амина С–NH–С, или тиоэфира С–S–С. Характерное свойство этих классов соединений – образовывать комплексы за счет неподеленных электронных пар кислорода, азота и серы. Это свойство многократно усилено в краун-эфирах из-за большого числа гетероатомов в цикле, к тому же неподеленные электронные пары ориентированы внутрь цикла. В результате ионы щелочных и щелочноземельных металлов входят внутрь цикла, образуя прочные комплексы. Меняя величину цикла и, соответственно, размер внутренней полости, можно точно настроить краун-эфир на удерживание катиона определенного размера, например, 12-краун-4 наиболее прочно захватывает катион лития, 15-краун-5 соответствует по размеру катиону натрия, а 18-краун-6 «подходит по размеру» катионам калия и бария, атомные радиусы которых наилучшим образом соответствуют размерам внутримолекулярной полости макроцикла.



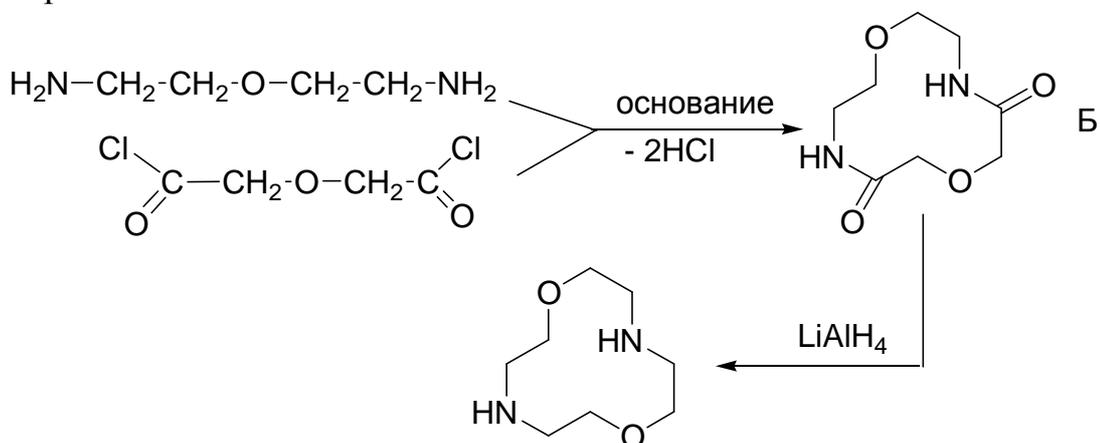
2.3. Способы получения

Краун-эфиры впервые были получены в 1967-м году Чарльзом Педерсеном, а в 1969-м году макроциклические простые эфиры получил Жан-Мария Лен.

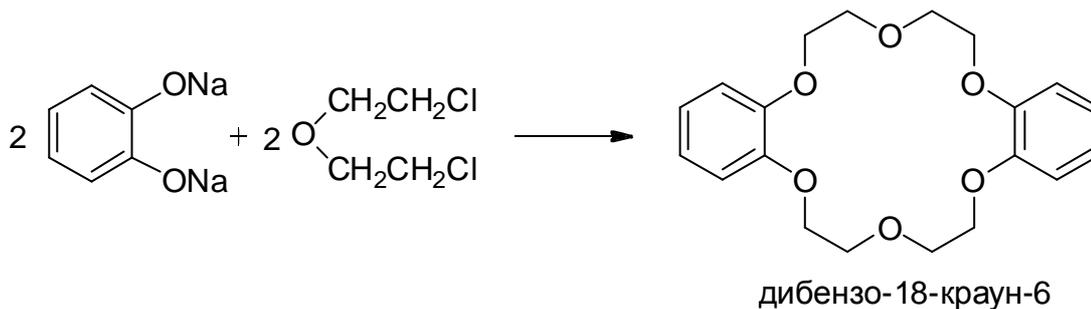
Разработаны различные методы синтеза краун-эфиров. Так, при конденсации дихлоралкилов, содержащих в цепи простые эфирные группировки С–О–С, с полиэтиленгликолями протекает циклизация, приводящая к образованию краун-эфира (А). В зависимости от длины цепочки исходных соединений получают краун-эфиры с различной величиной цикла.



Азотсодержащие краун-эфиры получают конденсацией диаминов, содержащих эфирные группировки, с хлорангидами дикарбоновых кислот. В результате получают циклические амиды, которые затем восстанавливают, при этом карбонильные группы С=О превращаются в метиленовые СН₂ (Б). Серосодержащие краун-эфиры получают по схеме А, при этом исходные соединения содержат тиоэфирные группировки С–S–С.



Один из методов, предложенный Педерсеном, заключается во взаимодействии динатрийпирокатехина с ди-β-хлорэтиловым эфиром:



2.4. Применение краун-эфиров

Применение краун-эфиров определяется, прежде всего, их избирательной способностью захватывать катионы определенного размера. Наибольшее распространение получили краун-эфиры, содержащие только гетероатомы кислорода. Их применяют в технологических процессах, связанных с выделением и очисткой солей щелочных и щелочноземельных металлов, в аналитических исследованиях и работах, связанных с синтезом, когда нужно перевести неорганические соединения из водной фазы в органическую среду.

Краун-эфиры обладают противомикробной и противопаразитарной активностью, кроме того, из организма с их помощью выводятся ионы токсичных тяжелых металлов, а также радиоактивных изотопов цезия и стронция.

В радиохимии краун-эфиры помогают решать проблему переработки отходов ядерных производств. Первый этап – удаление с помощью краун-эфиров из переработанного ядерного горючего наиболее активных изотопов (стронций-90, цезий-137, технеций-99), на этой стадии предпочтительны S-содержащие краун-эфиры, поскольку они обладают повышенной радиационной стойкостью. Извлеченные изотопы используются затем в установках радиодиагностики, заменяющих рентгеновские аппараты, а также при создании долговременных источников тока для метеостанций, метеозондов и космических аппаратов. Следующий этап переработки ядерного топлива – извлечение с помощью краун-эфиров (специально подобранного состава) неизрасходованных урана и плутония, после чего объем подлежащих утилизации отходов становятся заметно меньше и к тому же отходы обладают слабой радиоактивностью.

На основе краун-эфиров созданы электропроводящие материалы нового типа.

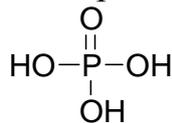
За развитие химии макрогетероциклических соединений американский химик Ч. Педерсен, фактически создавший новый класс

соединений – краун-эфиры, в 1987-м году (совместно с Д. Крамом и Ж. Леном) был удостоен Нобелевской премии.

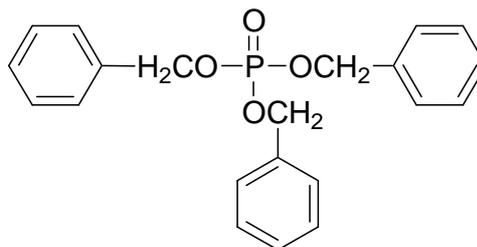
ГЛАВА 3. ЭФИРЫ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

3.1. Классификация, номенклатура

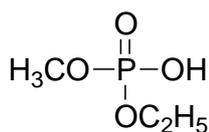
Фосфорная (ортофосфорная) кислота дает три ряда эфиров – средние и два ряда кислых.



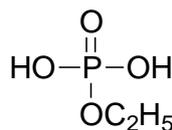
фосфорная
(ортофосфорная)
кислота



трибензиловый эфир фосфорной
кислоты (трибензилфосфат)
средний эфир



метилэтилгидрофосфат



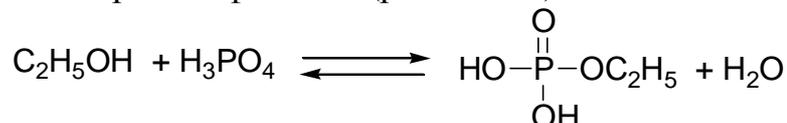
этилдигидрофосфат

кислые эфиры

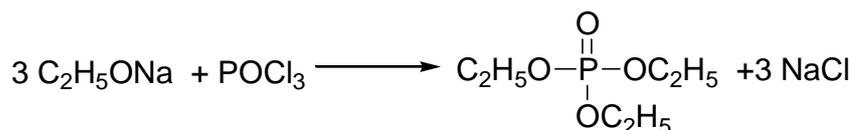
3.2. Способы получения

Сложные эфиры получают реакцией спиртов с органическими или неорганическими кислотами, их ангидридами или хлорангидридами.

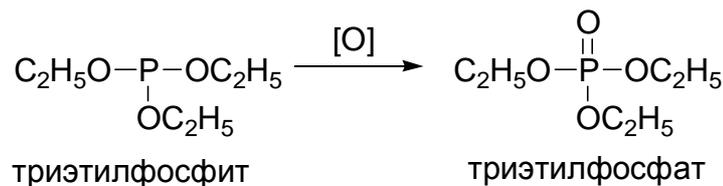
1. Этерификация спиртов и фенолов (разд. 3.2.1):



2. Взаимодействие хлорокси фосфора со спиртами и алкоголями (разд. 3.2.2):

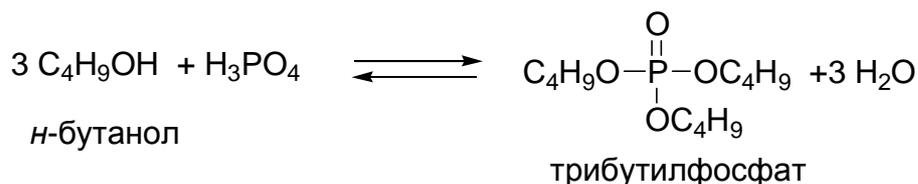


3. Окисление фосфитов (см. разд. 3.2.3):

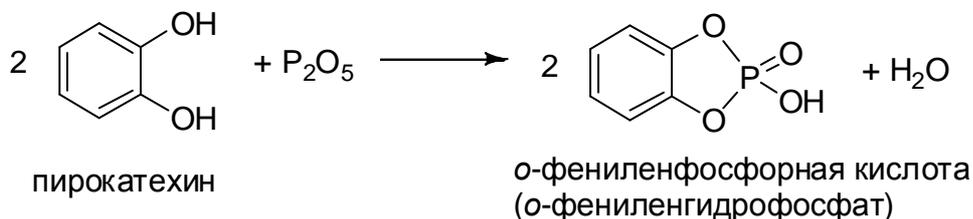


3.2.1. Этерификация спиртов и фенолов

Несмотря на то, что ортофосфорная кислота вызывает дегидратацию спиртов, прямая этерификация спиртов с длинной углеродной цепью вполне возможна, если реакцию проводят при температурах ниже 130 °С.

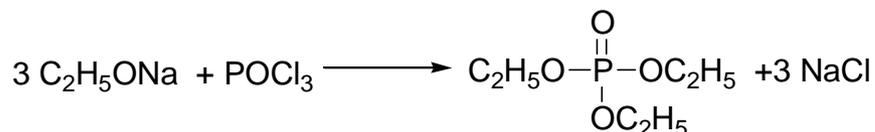


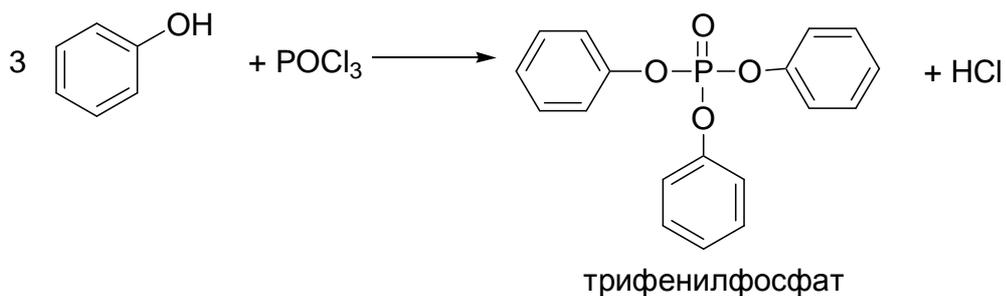
Реакция спиртов и фенолов с пентаоксидом фосфора не получила широкого распространения, хотя известно несколько удачных примеров этерификации этим способом, например, получение кислого эфира, который удобнее назвать *o*-фениленфосфорной кислотой:



3.2.2. Взаимодействие хлорокиси фосфора со спиртами, алкоголями и фенолами

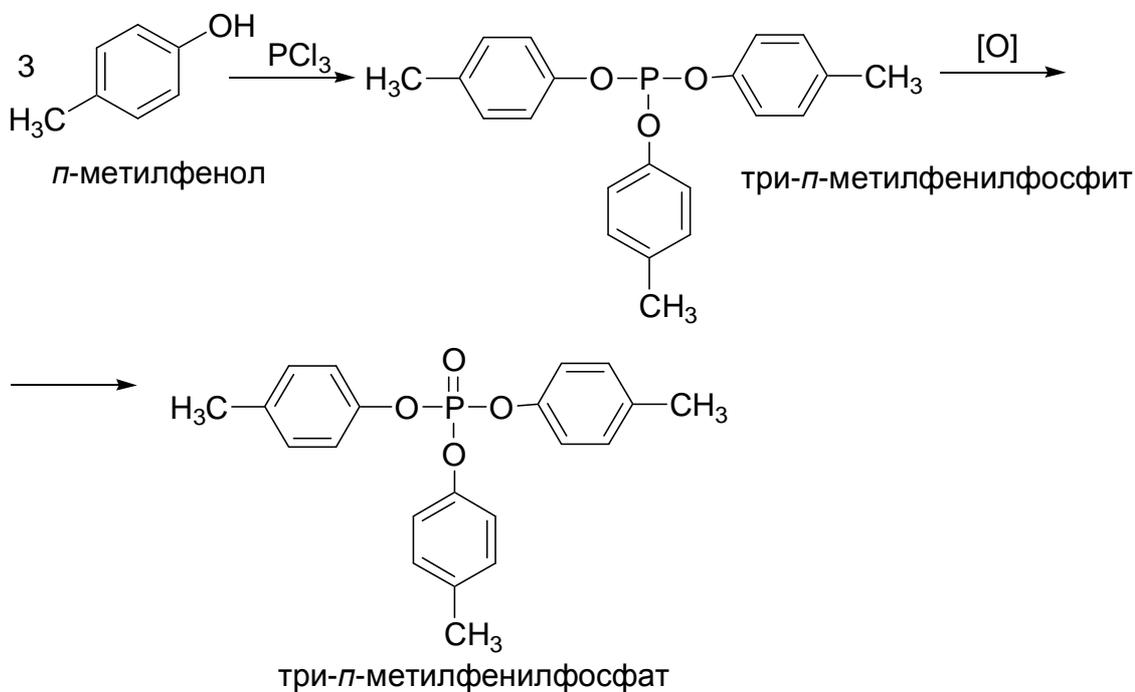
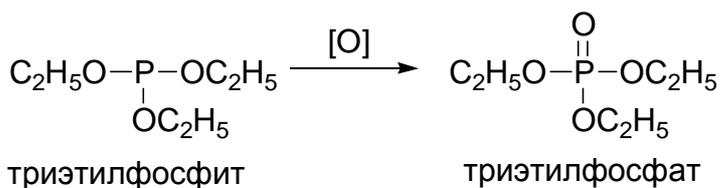
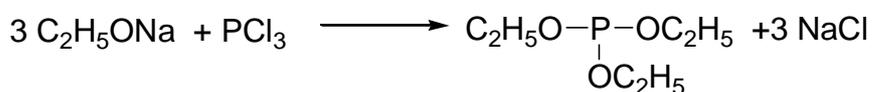
Этот метод чаще других используется для получения триалкил- и триарилфосфатов. Хлорокись фосфора является хлорангидридом фосфорной кислоты:





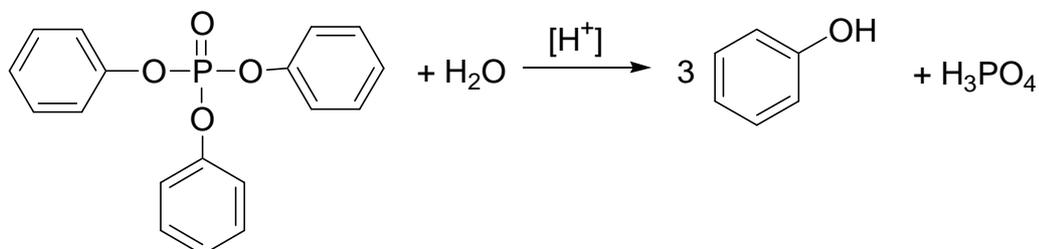
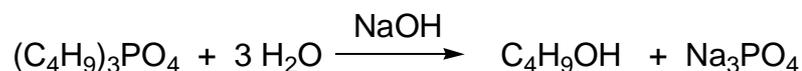
3.2.3. Окисление фосфитов

Триалкил- и триарилфосфаты можно получить окислением триалкил- и триарилфосфитов, которые в свою очередь образуются при взаимодействии алколюлятов и фенолятов (фенолов) с трихлоридом фосфора:

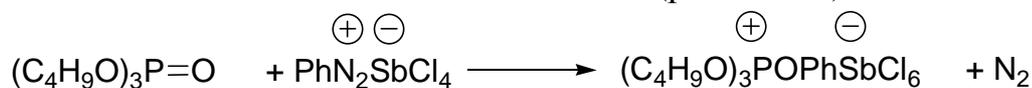


3.3. Реакции эфиров фосфорной кислоты

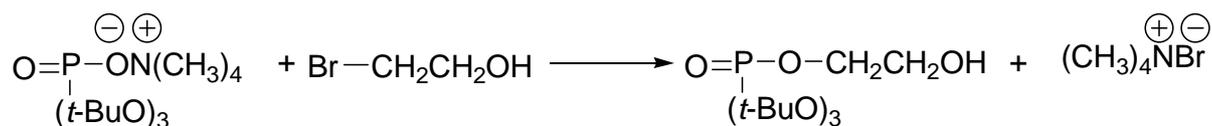
1. Гидролиз эфиров (разд. 3.3.1):



2. Образование комплексов с солями металлов (разд. 3.3.2):

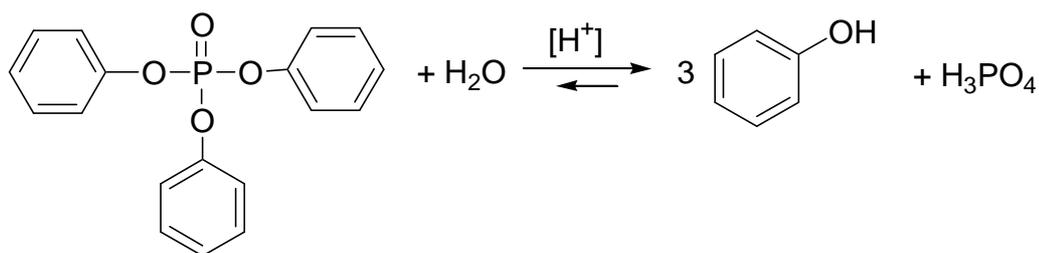


3. Реакции замещения (разд. 3.3.3):



3.3.1. Гидролиз эфиров фосфорной кислоты

Эфиры фосфорной кислоты водой гидролизуются медленно, быстрее – щелочами и разбавленными кислотами:



3.3.2. Образование комплексов с солями металлов

Фосфорильная группа (P=O) в эфирах фосфорной кислоты проявляет электронодонорные свойства. Это проявляется в способности эфиров образовывать водородные связи и комплексы с солями металлов:



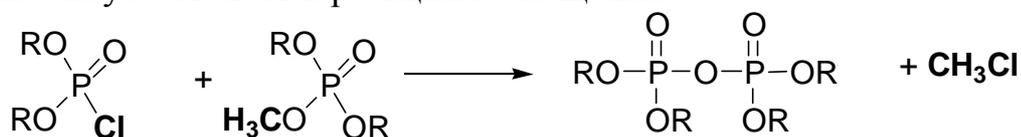
На этих свойствах основано широкое применение фосфатов в качестве экстрагентов металлов.

Электронодонорные свойства также проявляются в способности легко образовывать алкокифосфониевые соли при действии сильных алкилирующих реагентов:

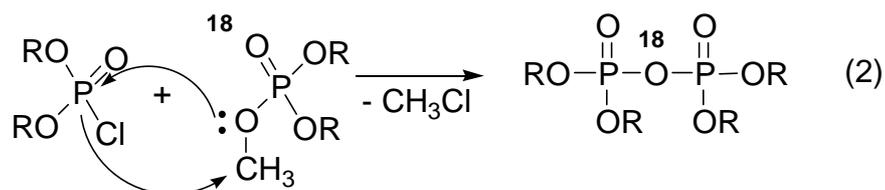
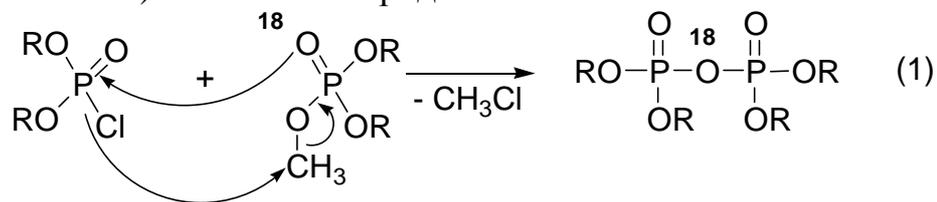


3.3.3. Реакции замещения с участием алкилфосфатов

Нуклеофильные свойства фосфорильной группы проявляются в ее способности участвовать в реакциях замещения:



Эти реакции изучали Звирчак и Симпсон, используя метиловый эфир с меченой ^{18}O фосфорильной группой. Исследования показали, что реакция протекает по фосфорильному (уравнение 1) и эфирному (уравнение 2) атомам кислорода:



3.4. Применение эфиров фосфорной кислоты

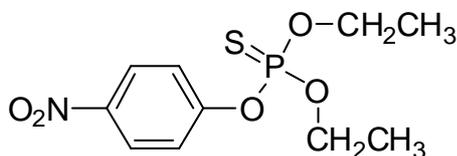
Эфиры фосфорной кислоты – высококипящие жидкости, хорошо растворимые в органических растворителях, и, как правило, малорастворимые в воде.

Алкил- и арилфосфаты находят широкое применение в самых разных областях. Способность образовывать комплексы с металлами позволяет использовать их в качестве экстрагентов при разделении редкоземельных и трансурановых элементов. Например, трибутилфосфат используют для извлечения солей уранила из водных растворов. Кроме этого, трибутилфосфат применяют в качестве теплоносителя, растворителя нитратов и ацетатов целлюлозы.

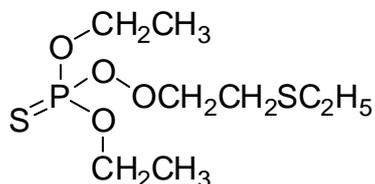
Триарилфосфаты на основе замещенных фенолов являются эффективными стабилизаторами полимерных материалов.

Трифенилфосфат используется как пластификатор эфиров целлюлозы.

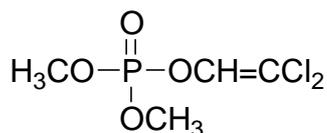
Эфиры фосфорной и тиофосфорной кислот используются в качестве инсектицидов. Почти для каждого конкретного случая борьбы с насекомыми существует определенный инсектицид. К настоящему времени систематически синтезировано около ста тысяч соединений такого типа. В качестве примеров можно привести следующие:



паратион (тиофос)



систокс (меркаптофос)



ДДМФ (дихлофос)
диметил-(2,2-дихлорвинил)-
фосфат

Действие соединений такого типа заключается в фосфорилировании и блокировании фермента ацетилхолинэстеразы, поэтому подобные инсектициды являются высокотоксичными и для теплокровных животных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смит В., Бочков А., Кейпл Р. Органический синтез. Наука и искусство. М.: Мир, 2001. – 573 с.
2. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. Т. 1.– М.: Мир, 1978.– 842 с.
3. Марч Дж. Органическая химия. – М.: Мир, 1987.– Т. 2, 3.
4. Терней А. Органическая химия. – М.: Мир, 1981. – Т. 1. – 678 с.
5. Общая органическая химия/ под ред. Бартона Д. и Оллиса У. Д. – М.: Химия, 1983. – Т. 1, 4, 5.
6. Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии. – М.: Химия, 1969. – Т. 1, 2.
7. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. – М.: Химия, 1979. – 832 с.
8. Химический энциклопедический словарь. – М.: Энциклопедия, 1983.–792 с.
9. Вацуро К. В., Мищенко Г. Л. Именные реакции в органической химии. – М.: Химия, 1976. – 528 с.
- 10.Белобородов В.Л., Зурабян С.Э., Лузин А.П., Тюкавкина Н.А. Органическая химия. Книга 1. М.: Дрофа, 2004. – 640 с.

Учебное издание

САРЫЧЕВА Тамара Александровна
ТИМОЩЕНКО Лариса Владимировна

**ФТОРУГЛЕВОДОРОДЫ, КРАУН-ЭФИРЫ И
АЛКИЛФОСФАТЫ. ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ ИЗ КУРСА
«ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

Учебное пособие

Издано в авторской редакции

Научный редактор *доктор химических наук,
профессор В.Д. Филимонов*
Дизайн обложки **И.О. Фамилия**

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати **05.11.2010**. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 10,87. Уч.-изд. л. 9,84.
Заказ . Тираж **100 экз.**



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru