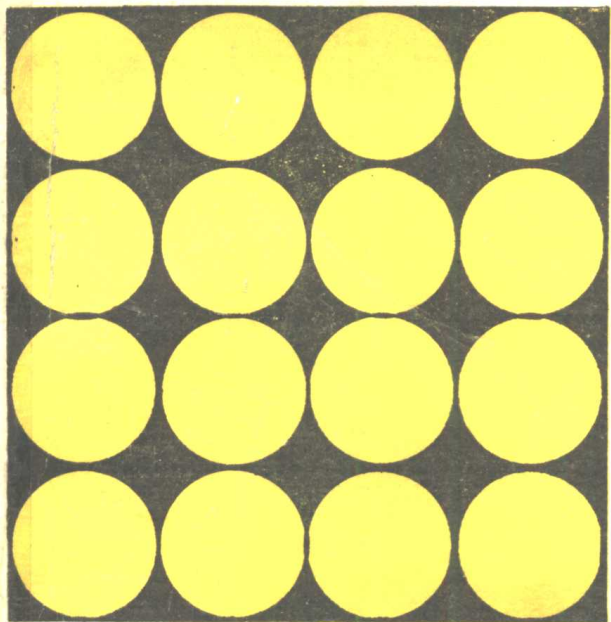
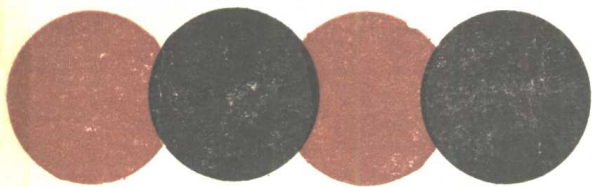
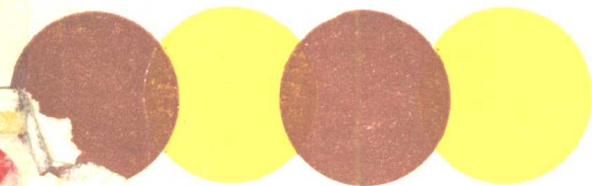




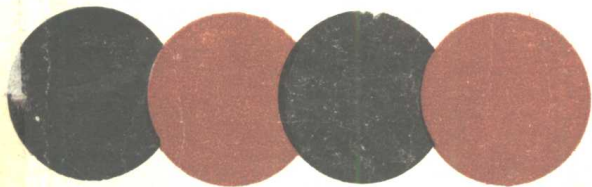
陈茹玉 李玉桂 编



有机磷 化学



YOU JI LIN HUA XUE



高等教育出版社

高等学校教学参考书

有机磷化学

陈茹玉 李玉桂 编

高等教育出版社

内 容 简 介

本书较系统地介绍了有机磷化学的发展,有机磷化学的基础理论,以及各类有机磷化合物的制备、物理化学性质等。对磷自由基化学,新发展的磷杂环化学亦另立章节,分别介绍。本书可用作高等院校高年级学生或研究生课程的教材,亦可供从事化工研究或工厂的有关专业人员参考。

高等学校教学参考书

有 机 磷 化 学

陈茹玉 李玉桂 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷一厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 15.75 字数 392 000

1987年10月第1版 1987年10月第1次印刷

印数00 001—2 120

书号13010·01360 定价 3.70 元

前 言

有机磷化学在近三十多年中发展非常迅速，已在整个化学领域中占有重要地位。由于磷化合物在许多工业中得到广泛应用，磷化学在生物系统所起的重要作用，以及与磷化合物的反应和结构有关的许多有趣的理论问题的提出，使得磷化学突飞猛进地发展起来。

磷化合物几乎涉及各个工业领域，最重要的是用做农药，化肥，冶炼工业中的萃取剂，塑料工业中的防火剂、抗氧剂，石油工业的添加剂等。

目前，有机磷化学已从有机化学中脱颖而出，发展成为一门新的具有独特作用的学科。国外已陆续出现专著或教科书，而国内尚无系统的专门书籍。

随着我国工农业和国防工业的发展，社会上迫切需要这方面的系统知识和培养有关的专门人才。

本书是积我所（南开大学元素有机化学研究所）以前研究生教学和科研的经验，收集主要近十多年来有关有机磷化学的材料汇集而成，全书内容共分九章，第一章概论，第二章有机磷化合物的分类与电子结构，第三、四章磷-碳键化合物，第五、六章磷-氧(硫)键化合物，第七章磷-氮键化合物，第八章磷自由基化学，第九章磷杂环化学。

在编写过程中得到我所从事有机磷化学研究工作的同志们的支持和鼓舞，提供资料，核校商讨有关章节，并提出各种宝贵意见，王惠林同志抄写整理多章，79届研究生王坚参与部分核校及补充整理工作，历届研究生亦曾参与个别章节的核校，在此一并

表示致谢。全书最后由陈茹玉教授总校阅。

本书将主要参考书列于前言之后。由于本书主要介绍有机磷化学基础知识，故不再列举所引用的文献。

本书初稿经中国科学院上海有机所袁承业教授审阅，提出了具体修改意见，在此表示深切的谢意。

限于编者水平和时间，本书的选材不够全面，某些分类和编排亦不尽十分恰当，错误和缺点在所难免，殷切期望广大读者给予批评指正。

编者 陈茹玉

李玉桂

1984年夏于天津

目 录

第一章 概 论	1
1.1. 有机磷化学的起源和发展	1
第一阶段 1846—1874年	1
第二阶段 1874—1915年	2
第三阶段 1903—1945年	4
第四阶段 1945—1960年	9
第五阶段 近廿年	11
我国有机磷化学研究概况	13
1.2. 有机磷化合物的命名	13
1.2.1. 磷氢化合物及其衍生物的命名	14
1.2.2. 三价磷(麟)酸及其衍生物的命名	15
1.2.3. 五价磷(麟)酸及其衍生物的命名	17
1.2.4. 含磷杂环化合物的命名	18
1.2.5. 磷盐、磷叶立德、磷烷以及其它磷化合物的命名	21
1.3. 有机磷化合物的光谱范围	23
1.3.1. 有机磷化合物的IR 谱	25
1.3.2. 有机磷化合物的NMR 谱	28
1.4. 有机磷化合物的键能与键长	35
第二章 有机磷化合物的电子结构、成键与反应类型	40
2.1. 磷原子的性质与成键	40
2.2. 有机磷化合物的分类	45
2.3. 有机磷化合物的电子结构	45

2.3.1. 一配位有机磷化合物	45
2.3.2. 二配位有机磷化合物	46
2.3.3. 三配位有机磷化合物	52
2.3.4. 四配位有机磷化合物	56
2.3.5. 五配位有机磷化合物	59
2.3.6. 六配位有机磷化合物	77
2.4. 有机磷化合物的反应类型	82
2.4.1. 磷化合物的性质	82
2.4.2. 磷化合物的反应	85
第三章 含P—C键化合物(I)	90
3.1. 导 言	90
3.2. 三价磷,亚磷酸酯及其衍生物的制备	91
3.3. 三价磷,亚磷酸酯及其衍生物的化学反应	95
3.3.1. 亲核反应	95
3.3.2. 亲电反应	100
3.3.3. 双亲反应	101
3.3.4. 亲双烯反应	103
3.3.5. 加硫反应	104
3.4. 磷 盐	105
3.4.1. 磷盐的合成方法	105
3.4.2. 磷盐的化学反应	106
3.5. 磷叶立德与维蒂希反应	108
3.5.1. 磷叶立德	108
3.5.2. 维蒂希反应	108
3.5.3. 维蒂希反应的反应机理与立体化学	109
3.5.4. 改良的Wittig反应	123
3.5.5. 改良 Wittig 反应的反应机理与立体化学	124
第四章 含P—C键化合物(II)	130

4.1. 膦酸及其衍生物	130
4.1.1. 膦酸的合成	130
4.1.2. 膦酰卤的合成	141
4.1.3. 膦酸单酯的合成	141
4.1.4. 膦酸酯酰氯及拟酰氯的合成	144
4.1.5. 膦酸二酯的合成	146
4.1.6. 膦酸酯的羟胺衍生物	161
4.2. 硫代膦酸和硫代膦酸酯	161
4.2.1. 硫代膦酸的合成	161
4.2.2. 硫代膦酸单酯的合成	162
4.2.3. 硫代膦酸酯酰卤与拟酰卤的合成	164
4.2.4. 硫代膦酸二酯的合成	166
4.2.5. 其它硫代膦酸酯衍生物	174
4.3. 膦酰胺	175
4.3.1. 膦酰一胺	175
4.3.2. 膦酰胺卤化物	177
4.3.3. 膦酸酯酰胺	179
4.3.4. 膦酰二胺	184
4.3.5. 膦酰肼与膦酰叠氮	191
4.3.6. 硫代膦酰胺	193
4.3.7. 硫代膦酰胺卤化物	193
4.3.8. 硫(酮)代膦酰胺酯	194
4.3.9. 硫(醇)代膦酰胺酯	196
4.3.10. 硫代膦酰二胺	197
4.3.11. 硫代膦酰肼与叠氮衍生物	199
4.3.12. 二硫化膦酰肼和酯酰胺	200
4.4. 焦膦酸	201
4.4.1. 焦膦酸的合成	201

4.4.2. 焦磷酸二酯	203
4.4.3. 焦磷酸胺	204
4.4.4. 硫代焦磷酸酯	205
4.4.5. 硫代焦磷酸胺	207
4.5. 磷酸酐	208
4.5.1. 磷酸酐的合成	208
4.5.2. 二硫代磷酸酐和一硫代磷酸酐	208
4.5.3. 磷酸酐和羧酸酐混合物	210
4.5.4. 磷酸与其它磷酸混合酐的衍生物	212
4.6. 亚胺磷酸衍生物	215
4.6.1. <i>N</i> -取代亚胺磷酸二氯	215
4.6.2. 亚胺磷酸酯	216
4.6.3. 亚胺磷酸胺	216
4.6.4. 胍基磷酸酯	217
4.6.5. 磷酸亚胺	217
4.7. 磷酸、硫代磷酸及其衍生物的物理和化学性质	218
第五章 亚磷酸及其衍生物	221
5.1. 亚磷酸的氮和卤素衍生物	221
5.1.1. 制 备	223
1. 三价P—X键与P—S键化合物的制备	223
2. 三价P—N键化合物的制备	228
5.1.2. 性 质	231
1. 三价P—X键化合物的性质	231
2. 三价P—N键化合物的性质	234
5.2. 亚磷酸三酯	243
5.2.1. 亚磷酸三酯的制备	243
5.2.2. 亚磷酸三酯反应中磷的亲电性	249
5.2.3. 亚磷酸三酯反应中磷的亲核性	253

5.3. 二烷基亚磷酸酯(二烷基氢膦酸酯).....	287
5.3.1. 二烷基亚磷酸酯的制备.....	288
5.3.2. 二烷基亚磷酸酯的反应.....	289
第六章 磷酸及其衍生物	291
6.1. 五价P—X键化合物的制备.....	299
6.1.1. 磷酰卤与醇和酚的反应及其硫代同系物.....	299
6.1.2. 用加成方法制备五价含P—X键化合物.....	303
6.2. 磷酰卤中P—X键的性质.....	308
6.2.1. 磷酰卤中心上卤素的亲核取代.....	308
6.2.2. 亲核取代反应的立体化学.....	309
6.2.3. 芳基氯代磷酸酯及氯代磷酰胺酯中P—N键的反应.....	311
6.2.4. 拟卤代酯中P—X键的性质.....	312
6.3. 五价磷酰基化合物中P—N键的形成.....	312
6.3.1. 磷酰卤与胺反应形成五价P—N键化合物.....	312
6.3.2. 从异腈基和异硫腈基磷酸酯形成五价P—N键化合物.....	313
6.3.3. 用加成方法形成五价P—N键化合物.....	315
6.4. 五价磷化合物中P—N键的性质及酰胺基的反应.....	317
6.4.1. 与卤素的反应.....	317
6.4.2. 磷酰胺基负离子的反应.....	319
6.4.3. 磷酰胺酯与羧酸和杂环化合物的反应.....	322
6.4.4. P—N键在碱性和酸性条件下的反应.....	323
6.4.5. 磷酰胺酯衍生物可作为磷酰化试剂.....	324
6.4.6. 水解反应.....	325
6.5. 磷酸及其酯.....	327
6.5.1. 磷酸酯的制备.....	327
6.5.2. 磷酸酯的性质和反应.....	328
6.6. 多磷酸衍生物.....	348
6.6.1. 多磷酸酯的制备.....	348

6.6.2. 焦磷酸酯的性质	351
第七章 含P—N键的化合物	353
7.1. 导 言	353
7.2. 三配位和五配位磷胺衍生物	356
7.2.1. 三配位含P—NH ₂ 键及P—NR ₂ 键化合物	356
7.2.2. 五配位磷胺衍生物	359
7.3. 四配位含P—N键的化合物	360
7.3.1. 磷氮烯	360
7.3.2. 磷酰胺、硫代磷酰胺衍生物和磷(膦)酰肼及叠氮 化物	376
7.4. 磷酰胺和磷胺的成键中 π 贡献的证明	383
第八章 有机磷自由基化学	385
8.1. 7-电子磷自由基	387
8.1.1. 膦基自由基	387
8.1.2. 膦(磷)酰基自由基	390
8.1.3. 磷正离子自由基	392
8.2. 9-电子磷自由基	397
8.2.1. 磷烷基自由基	397
1. 结 构	397
2. 各种磷烷基自由基举例	401
3. 磷烷基自由基的形成	410
4. 磷烷基自由基的反应	414
8.2.2. 磷负离子自由基	422
8.3. 结 论	424
第九章 磷杂环化学	425
9.1. 序 言	425
9.1.1. 含磷-碳键的单环体系	425
9.1.2. 双环、三环或多环体系	426

9.1.3. 多磷环及环内含一个O,N 或S 的环P 化合物	427
9.1.4. 桥环和笼状体系	428
9.2. 环磷化合物的互相转化	429
9.3. 五元磷杂环化合物	432
9.3.1. 合成方法	432
9.3.2. 磷杂环戊烯体系的某些反应	439
9.3.3. 采用McCormack反应制备稠环和桥环体系化合物	444
9.3.4. 磷杂环戊烷类和磷杂环戊醇类	448
9.3.5. 磷杂五环的合成	454
9.3.6. 磷杂吡啶和它们部分饱和的衍生物	456
9.3.7. 含五元磷环的多环系统	460
9.4. 六元磷杂环化合物	463
9.4.1. 合成方法	463
9.4.2. 4-酮衍生物——4-磷杂环己酮类	465
9.4.3. 利用4-磷杂环戊酮于合成多环体系	468
9.4.4. 磷杂环己烷类的苯并衍生物	471
9.4.5. 三和四环磷杂环己烷衍生物	473
9.5. 磷杂苯体系	477
9.5.1. λ^3 -磷杂苯	478
9.5.2. λ^5 -磷杂苯	480
9.5.3. 苯并磷杂苯	482

第一章

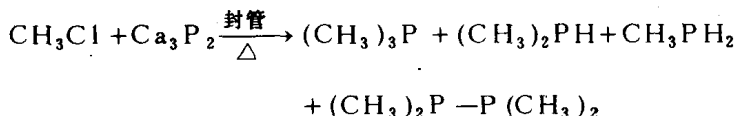
概 论

1.1. 有机磷化学的起源和发展

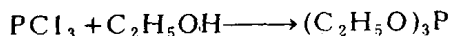
早在11世纪就已发现磷元素。我国远在东汉时代就有关于磷的记载。据文献报导磷发现于17世纪。1669年Brandt在工作中发现了有毒的白磷和不同晶形的无毒的红磷。

有机磷化学始于19世纪中叶。自19世纪末以来,有机磷化合物的研究迅速发展,其过程大体可以归纳为五个阶段。

第一阶段:自1846年起至1874年左右,约有30年的时间。这个阶段的工作只是开始,很不系统,可称为有机磷化学的开创阶段。主要的工作有:1846年法国人Thernard从氯甲烷制备甲膦、二甲膦、三甲膦的混合物。

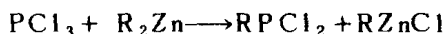
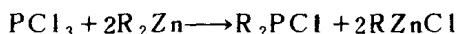
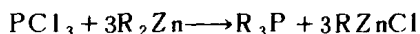


碘甲烷亦进行同样的反应,产物各相似于氮化合物中的 R_3N , R_2NH , RNH_2 , 所得到的膦氢化合物均在空气中自燃。这可以说是P—C键化学的开始。1854年俄国人以三氯化磷与醇反应:



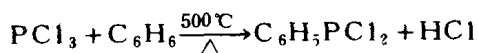
当时认为得到了三酯,50年后Arbusov确定主要产物为二烷基膦

酸酯 $(C_2H_5O)_2\overset{\overset{O}{\parallel}}{P}H$ 。这可说是P—O—C键化合物的开始。1857年用三氯化磷与金属烷基化合物反应制得伯、仲、叔膦及其氯代物。



第二阶段：1874—1915年间，德国Michaelis(1847—1916年)学派，在约40年的时间里进行了大量系统的有机磷化学研究工作，发表了约100篇以上的文章，几乎涉及了有机磷化合物的各个主要类型，如P—C, P—O, P—S, P—N, P—X等键型的脂肪族与芳香族化合物，但以芳香族为主要研究对象。这个时期在有机磷化学发展史上被称谓为Michaelis时期，主要工作如下：

(1) PCl_3 与苯的反应：



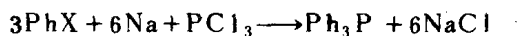
后来改进用 Al_2O_3 作催化剂，今用 $AlCl_3$ 和吡啶作催化剂，产率可高达90%，亦已进行工业生产。

(2) PCl_3 与苯基汞的反应：



这个方法至今仍在用，可制得一定结构的含芳基的磷化合物。

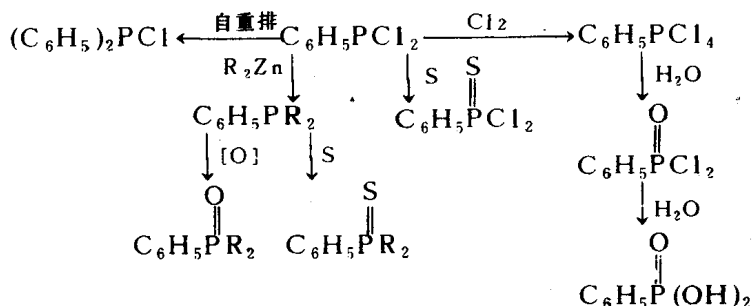
(3) 溴苯或氯苯在金属钠存在下与 PCl_3 反应，可制备三芳基膦：



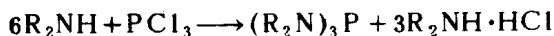
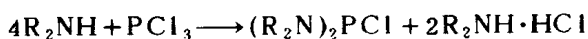
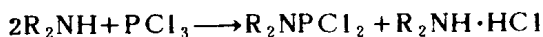
X: Cl, Br.

(4) 研究了苯基二氯膦的各种反应：苯基二氯膦自重排可得二苯基氯膦，氯气可使其氧化为五价苯基氯化物，接着水解可得苯基膦的氧化物，进一步水解得苯基磷酸，同样加硫可得硫代苯基氯膦。氯化物可氧化为P(V)苯基四氯化物，接着水解得到

苯基氯化磷的氧化物，进一步水解得苯基磷酸。同样二氯苯基磷加硫可得硫代二氯苯基磷。与烷基锌反应可得磷，此磷也可与氧、硫反应：

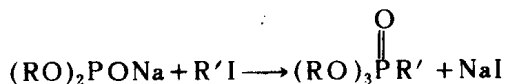


(5) 初步研究了含氮的有机磷化合物，进行了以下反应：



这个方法至今仍可应用。 PCl_3 与胺反应，胺应成倍过量，以二氯磷胺为例。胺为2 mol，1 mol生成产物，另1 mol作为缚酸剂，与反应中产生的氯化氢生成盐，使反应继续进行。

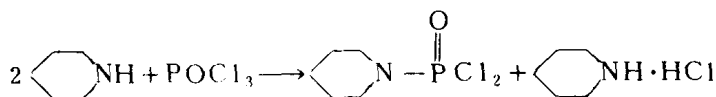
(6) Michaelis-Becker反应：以亚磷酸酯的钠盐与卤代烷反应生成磷酸酯，在反应中化合物由三配位(C. N. 3)转变为四配位(C. N. 4)，P(Ⅲ)变为P(Ⅴ)，P—O键经过重排反应产生了P—C键化合物。



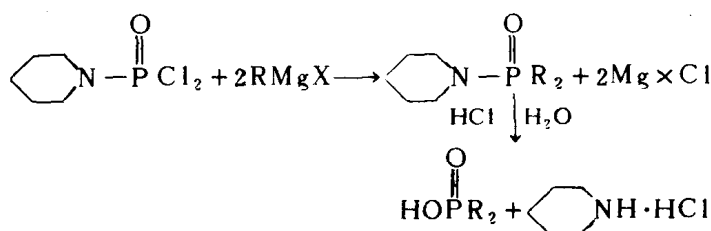
这种重排反应有重大的理论意义和实际意义，成为制备各种有机磷化合物的重要反应，也是形成C—P键的主要方法。

(7) 利用Mg的金属有机化合物进行磷的烷基化。例如，用

2 mol 六氢吡啶与 1 mol POCl_3 反应:

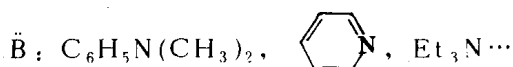
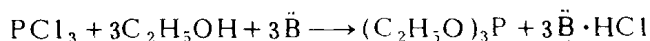
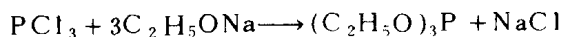


得到氢化吡啶基磷酰二氯和氢化吡啶盐酸盐。然后用格氏试剂即可将烷基引入到磷原子上, 形成次磷酸酰胺, 进一步在酸存在下水解即可得到二烷基次磷酸。

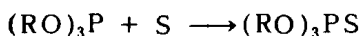
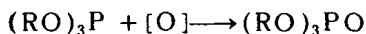


第三阶段: 1903—1945年, 这40年中主要是以Arbusov(1877—1968)学派的工作为代表, 重点在脂肪族C—O—P键化合物, 他们提出了许多重要的制备方法, 研究了有机磷化合物的许多重要的理论问题, 如重排、异构、反应机理、立体化学、游离基等, 明确地阐述了亚磷酸酯的化学结构。著名的Arbusov重排反应, 就是这个时期的工作。这个时期最重要的工作概括起来有以下几个方面:

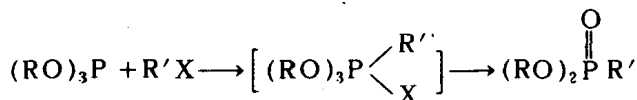
(1) A. E. Arbusov 首先制得了纯的亚磷酸三烷基酯 $(\text{RO})_3\text{P}$ 。它是基于 PCl_3 与醇钠直接反应, 或用有机碱作缚酸剂除去 PCl_3 与醇反应生成的 HCl 。如:



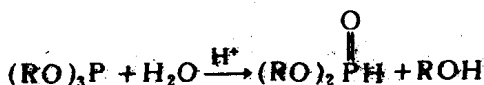
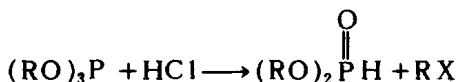
(2) 系统地研究了亚磷酸三酯的物理化学性质。如亚磷酸三酯可加氧或加硫，即得磷酸酯或硫代磷酸酯。



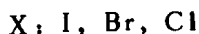
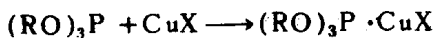
与卤代烷反应，通过磷盐中间体可得到膦酸酯。



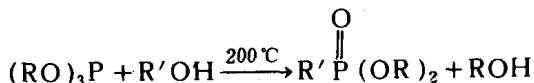
在酸存在下水解或与HCl反应可得二烷基膦酸酯。



与卤化亚铜反应可得到晶体的铜络合物，成为三价磷化合物的特征反应。



亚磷酸三酯与另一低于该酯基碳数的醇在高温下加热可发生烷基化而得膦酸酯。



(3) 研究了异构化反应。证明二烷基亚磷酸酯常以酮式，即二烷基膦酸酯形式存在。