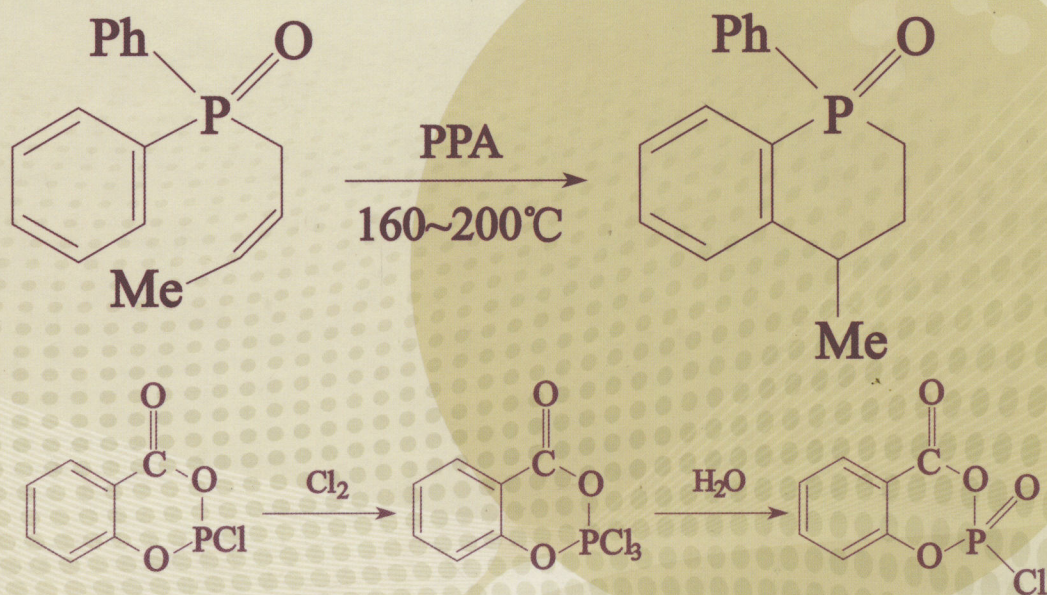


“十一五”国家重点图书

功能元素精细有机化学品
结构、性质与合成

有机磷化合物

尹志刚 主编



化学工业出版社

“十一五”国家重点图书

功能元素精细有机化学品
结构、性质与合成

有机磷化合物

尹志刚 主编

朱学文 钱恒玉 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书详细阐述了有机磷化学的研究进展、有机磷化合物的命名方法与磷原子的成键特点；系统介绍了各类有机磷（膦）化合物的结构特点、物性参数、制备方法、主要化学性质与应用。

本书可作为大专院校化学、化工及其相关专业的教学参考书、选修课教材，也可供青年教师、科技人员，特别是从事有机磷化合物研究的研究生参考，同时也是各类院校、研究单位从事有机化工、高分子材料、各类功能性有机中间体等研发工作的人员的良师益友。

图书在版编目 (CIP) 数据

有机磷化合物/尹志刚主编. —北京: 化学工业出版社,
2011.2
ISBN 978-7-122-09816-0

I. 有… II. 尹… III. 有机磷化合物 IV. O627.51

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 211185 号

责任编辑: 路金辉

责任校对: 王素芹

编辑: 唐晶晶

装帧设计: 史利平

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 / 邮政编码 100011)

印刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装订: 三河万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 20 $\frac{3}{4}$ 字数 523 千字 2011 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

《有机磷化合物》 编写人员名单

主 编 尹志刚

副 主 编 朱学文 钱恒玉

其他参编人员 李占才 蒋 玲 王晓杰

前言

PREFACE

众所周知,有机磷化合物主要用作农药、化肥、矿物浮选、防火抗氧、增塑增韧、阻燃等领域的中间体、添加剂、复配剂等。换句话讲,有机磷化合物几乎渗透到国民经济的各个领域。

磷原子以其特有的成键能力可以同元素周期表中所有非金属元素以及主族部分金属元素成键,这使有机磷化合物数目庞大,类别繁多。随着现代科学技术的飞速发展,对有机磷化合物的检测与合成手段不断完善,人们在一些极端情况下,可以制备出具有特殊功能的含磷化合物的中间体或材料,这使得有机磷化合物不再简单属于有机化学的一个小分支,而是成为一门独立的学科,因此,20世纪80年代以来,我国著名化学工作者陈茹玉、李玉桂、刘纶祖、刘钊杰等人先后出版了《有机磷化学》、《有机磷化学导论》、《有机磷化学研究》等著作,他们比较系统地阐述了有机磷化学的发展,基础理论以及各类有机磷化合物的制备、物理性质与光谱特征。进入90年代后,国内几乎没有新的有机磷化学或有机磷化合物方面的著作出版,这与迅速发展的有机磷化学极不匹配。为此,在大连理工大学已故杨锦宗院士与长江学者张淑芬教授的倡导下,我们课题组查阅了国内外有关有机磷化合物的文献,经过精心分类编撰了《有机磷化合物》一书,力求尽可能完整地提供有关有机磷化合物的物性常数、光波谱特征、合成方法、制备工艺实例,同时也注重关键反应的反应机理与反应过程,既是一本有机磷化学参考书,又是一本有机磷化合物手册。

全书共分十章,第1章主要介绍了有机磷化学的研究进展,有机磷化合物结构特征、命名方法与磷原子成键特点;第2章主要介绍了含P—H、P—C单键的磷化合物结构特点、物性参数、制备方法、主要性质与应用;第3章主要介绍了含磷-碳重键的低配位磷化合物(磷烯与磷炔)的结构特点、物性参数、制备方法、主要性质与最新进展;第4章主要介绍了四配位的磷盐以及由磷盐形成的极性化合物——磷叶立德制备方法与主要应用;第5章主要介绍了含P—N单键的多配位磷胺衍生物与含有磷-氮重键的单配位与二配位有机磷化合物的性质与合成方法;第6章则介绍了磷(膦)酸、次(亚)磷酸及其衍生物的性质、结构特征、合成方法以及主要应用;第7章主要介绍了含磷-硫与磷-硅键合方式的磷化合物的特性、合成与应用;第8章主要介绍了含P=P(As)键的磷化合物的结构特征、主要性质与特殊应用;第9章主要介绍了高配位有机磷化合物的制备方法、结构特点、性质与特殊应用;最后一章则简单介绍了含有磷原子的活泼中间体及其检测手段。

本书可作为各类院校化学、化工各专业的教学参考书、选修课教材,也可供青年教师、科技人员、特别是从事有机磷化合物研究的研究生参考,同时也是各类院校、研究单位从事有机化工、高分子材料、各类功能性有机中间体等研发工作的人员的良师益友。

由于编者水平有限,书中难免有疏漏之处,恳请读者批评指正。

编者

2010年7月于郑州

目 录

CONTENTS

第 1 章 有机磷化合物概论	1
1.1 有机磷化学研究进展	1
1.2 磷原子结构特性和有机磷化合物反应类型	9
1.2.1 磷的原子性质和电负性特征	9
1.2.2 磷原子的电子轨道特性	9
1.2.3 磷氧酰键 (P=O) 的特殊稳定性	10
1.2.4 有机磷化合物典型性质及反应类型	11
1.3 有机磷化合物的分类与命名	14
1.3.1 有机磷化合物的分类	14
1.3.2 有机磷化合物的命名	15
1.4 有机磷化合物的光谱特点	20
1.4.1 红外 (IR) 光谱特征	20
1.4.2 有机磷化合物核磁共振 (NMR) 谱特征	22
1.5 有机磷化合物的键能与键长特点	27
1.5.1 键能	27
1.5.2 键长	28
参考文献	29
第 2 章 含 P—H、P—C 单键的有机磷化合物	31
2.1 膦化合物	31
2.1.1 膦化合物的结构特点及主要物理化学参数	31
2.1.2 膦化合物的反应	33
2.1.3 膦化合物及其衍生物的制备方法	39
2.1.4 典型膦化合物的制备实例	40
2.1.5 膦化合物的应用	43
2.1.6 毒性和安全性	57
2.2 含磷杂环化合物	57
2.2.1 磷杂环戊烯类化合物	57
2.2.2 磷杂环戊烷类化合物	61
2.2.3 非芳香六元磷杂环的合成	62
2.2.4 四元磷杂环化合物	67
2.2.5 含磷杂环芳香性化合物	69
参考文献	74

第 3 章 含磷-碳重键的磷化合物	78
3.1 磷烯类化合物	78
3.1.1 磷烯类化合物的物理性质	78
3.1.2 磷烯类化合物的化学性质	79
3.1.3 磷烯类化合物的合成	85
3.1.4 磷烯类化合物的应用	87
3.2 磷炔类化合物	88
3.2.1 磷炔类化合物的物理性质	88
3.2.2 磷炔类化合物的合成方法	90
3.2.3 磷炔类化合物的化学性质	92
参考文献	102
第 4 章 磷盐与磷叶立德	103
4.1 磷盐	103
4.1.1 磷盐物理性质	103
4.1.2 磷盐的化学性质	104
4.1.3 磷盐的合成	106
4.1.4 磷盐的用途	108
4.2 磷叶立德与 Wittig 反应	108
4.2.1 磷叶立德物理性质	108
4.2.2 磷叶立德的化学性质	109
4.2.3 磷叶立德的合成	111
4.2.4 Wittig 反应	113
4.2.5 Wittig 反应的应用	114
4.2.6 磷叶立德的制备和 Wittig 反应实例	121
4.2.7 改良的 Wittig 反应 (Wittig-Horner 反应)	122
4.3 三配位五价 ($\sigma^3\lambda^5$) 含磷碳重键化合物	124
4.3.1 三配位五价 ($\sigma^3\lambda^5$) 磷化合物	124
4.3.2 五价 ($\sigma^3\lambda^5$) 磷负离子化合物	130
4.3.3 三配位五价 ($\sigma^3\lambda^5$) 磷炔	130
参考文献	131
第 5 章 磷-氮化合物	133
5.1 单配位与双配位三价磷化合物	133
5.1.1 单配位三价磷化合物	133
5.1.2 亚氨基磷氮烯	134
5.1.3 亚氨基磷负离子	137
5.2 三配位三价磷氮化合物 (Ⅲ)	138
5.2.1 氨基磷	138
5.2.2 三配位三价磷氮化合物的性质	138
5.2.3 三配位三价磷氮化合物的合成方法	138

5.3 三配位五价磷氮化合物 (V)	139
5.3.1 单聚氨基磷腈 $\text{N}=\text{P}(\text{NR}_2)_2$	139
5.3.2 双亚氨基磷烷 $\text{RP}(\text{=NR}')_2$, 膦酸亚胺 $\text{RP}(\text{O})(\text{=NR}')$	139
5.4 四配位的磷 (V) 氮化合物	140
5.4.1 单磷氮烯 $\text{R}_3\text{P}=\text{NR}'$	140
5.4.2 磷亚氨基胺和双磷亚氨基负离子	141
5.4.3 磷酰胺	142
5.5 五配位的磷 (V) 氮化合物	142
5.6 非环状的二磷-氮化合物	142
5.6.1 三配位的磷 (III) 化合物	142
5.6.2 混合磷 (III)-磷 (V) 化合物	143
5.7 环状磷氮化合物	143
5.7.1 二配位磷	143
5.7.2 三配位磷 (III) 化合物	143
5.7.3 四配位磷化合物	143
5.8 环磷氮烯 (V) 化合物	144
5.8.1 环磷氮烯的物理性质	144
5.8.2 环磷氮烯的化学性质	148
5.8.3 环状磷氮烯的合成	150
参考文献	152

第6章 含磷-氧键的有机磷化合物 153

6.1 氧化膦	153
6.1.1 氧化膦的物理性质	153
6.1.2 氧化膦的化学性质	154
6.1.3 氧化膦的制备	155
6.1.4 氧化膦的制备实例	156
6.1.5 氧化膦的用途	157
6.2 亚磷酸三酯	158
6.2.1 亚磷酸三酯的物理性质	158
6.2.2 亚磷酸三酯的化学性质	161
6.2.3 亚磷酸三酯的合成方法	172
6.2.4 亚磷酸三酯的制备实例	173
6.2.5 亚磷酸三酯的主要用途	175
6.3 亚磷酸二烷基酯	181
6.3.1 亚磷酸二烷基酯的结构特点与物理性质	181
6.3.2 亚磷酸二烷基酯的化学性质	182
6.3.3 亚磷酸二烷基酯的合成方法	184
6.3.4 亚磷酸二烷基酯的制备实例	185
6.3.5 亚磷酸二烷基酯的用途	186
6.4 磷酸及其衍生物	187
6.4.1 磷酸及其衍生物结构特点与物理性质	187

6.4.2	磷酸及其衍生物的化学性质	189
6.4.3	磷酸及其衍生物的制备方法	196
6.4.4	磷酸及其衍生物的主要用途	210
6.5	磷酸及其衍生物	212
6.5.1	磷酸及其衍生物的结构特点和物理性质	212
6.5.2	磷酸及其衍生物的化学性质	214
6.5.3	磷酸及其衍生物的合成	215
6.5.4	磷酸及其衍生物用途	225
6.5.5	磷酸及其衍生物的最新研究进展	234
6.6	次(亚)磷酸及其衍生物	234
6.6.1	次(亚)磷酸及其衍生物的物理性质	235
6.6.2	次(亚)磷酸及其衍生物的化学性质	236
6.6.3	次(亚)磷酸及其衍生物的合成	240
6.6.4	次(亚)磷酸及其衍生物的合成实例	247
6.6.5	次(亚)磷酸及其衍生物用途	248
6.7	次亚磷酸及其衍生物	249
6.7.1	次亚磷酸的结构	249
6.7.2	次亚磷酸的化学性质	249
6.7.3	次亚磷酸(仲磷氧化物)及其衍生物的合成	250
6.7.4	仲磷氧化物的合成实例 ^[98]	254
6.7.5	次亚磷酸在催化剂中作为配体的应用实例	254
参考文献		256

第7章 磷-硫和磷-硅化合物 259

7.1	硫化磷	259
7.1.1	硫化磷的结构和物理性质	259
7.1.2	硫化磷的化学性质	260
7.1.3	硫化磷的合成方法	260
7.2	硫代磷酸化合物	261
7.2.1	硫代磷酸的结构和物理性质	261
7.2.2	硫代磷酸衍生物的化学性质	261
7.2.3	硫代磷酸衍生物的合成	265
7.2.4	硫代磷(磷)酸衍生物的应用	269
7.3	磷-硅化合物	270
7.3.1	硅取代单磷化合物	270
7.3.2	含硅多磷化合物	272
7.3.3	环状磷硅烷化合物	273
7.3.4	硅-磷双键、硅-磷(V)化合物和硅-磷自由基	273
参考文献		273

第8章 含 $\text{P}=\text{P}(\text{As})$ 键的磷化合物 275

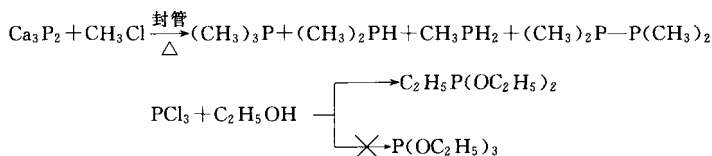
8.1 含 $P=P$ 键的磷化合物	275
8.1.1 含 $P=P$ 键的磷化合物的结构特点与物理性质	275
8.1.2 二磷烯的化学性质	277
8.1.3 二磷烯的合成	281
8.2 二磷烯的过渡金属配合物	284
8.2.1 二磷烯的过渡金属配合物类型	284
8.2.2 二磷烯配合物 ^{31}P NMR 光谱	288
8.2.3 二磷烯过渡金属配合物的化学性质	289
8.3 含 $P=As$ 键的磷化合物	290
8.3.1 磷砷烯的物理性质	290
8.3.2 磷砷烯的化学性质	291
8.3.3 磷砷烯化合物的合成	292
8.3.4 磷砷烯配合物	293
参考文献	294
第9章 高配位磷烷及磷烷盐	296
9.1 五配位磷烷	296
9.1.1 五配位磷烷的分子结构特征与物理性质	296
9.1.2 五配位磷烷的化学性质	298
9.1.3 五配位磷烷的制备	300
9.1.4 五配位磷烷的合成实例	303
9.2 六配位磷烷(盐)	303
9.2.1 六配位磷烷(盐)的结构特征与物理性质	303
9.2.2 六配位磷烷的化学性质	306
9.2.3 六配位磷烷盐的合成	307
9.2.4 中性六配位磷化合物的合成	308
参考文献	310
第10章 有机磷活性中间体	312
10.1 磷自由基	312
10.1.1 七电子磷自由基	312
10.1.2 九电子磷自由基	314
10.2 磷正离子化合物	316
10.2.1 ^{31}P 的核磁共振谱	316
10.2.2 磷正离子的化学性质	317
10.2.3 磷正离子的合成	318
参考文献	318

第1章

有机磷化合物概论

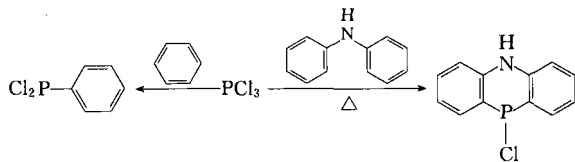
1.1 有机磷化学研究进展

早在 11 世纪人类就发现了磷元素,我国远在东汉时期就有有关磷的记载。但有文献报道的有关磷元素的发现则是到了 17 世纪^[1]。1669 年,炼丹士 Henning Brandt 让尿腐败若干天,并浓缩成糊状物,接着将糊状物在高温下减压蒸馏,蒸气冷却即得到白色蜡状单质磷。1680 年,Robert Boyle 通过改进上述方法既得到单质磷,又得到磷氧化物和磷酸。1769 年,J. G. Gahn, C. W. Scheele 证明磷是动物骨骼不可缺少的组成部分,在动物体内主要以三磷酸腺苷或其他类似形式存在^[2]。这不仅为后来有机磷化学的研究与应用,更为人类揭示生命的奥秘奠定了基础。根据人类对有机磷化合物的研究情况可以将有机磷化学研究分为四个发展时期。第一个发展时期为 1846~1915 年,这期间主要是有机磷化合物合成方法的原始积累阶段,以及有机磷化合物化学性质的探讨阶段。先是法国人 Thernard 用氯甲烷为原料与磷化钙在封管中加热制备了甲基磷混合物,这可以说是磷-碳有机化合物研究的开始,1854 年俄国研究者以三氯化磷与乙醇反应制得了二乙基磷酸酯(当时误以为形成了亚磷酸三酯)。



这可以说是 P—O—C 化合物研究的开始。1857 年,又用三氯化磷与金属烷基化合物反应分别制得了伯、仲、叔磷及其相应的氯化物,这使有机磷化合物的研究更加深入。1874 年之后,德国 Michaelis 进行了大量而又系统的有机磷化学研究工作,他与同事的研究几乎涉及了有机磷化合物的各种类型,例如 P—C、P—O、P—S、P—N、P—X 等键型的脂肪族与芳香族化合物。其工作重点在于芳香族有机磷化合物,他以三氯化磷或三氯氧磷为起始原料经过不同反应,获得上述各类型的芳香族化合物。主要研究内容如下。

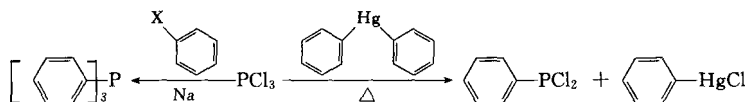
第一,三氯化磷与芳香烃的反应:



后来,改用三氧化二铝(Al₂O₃)作催化剂使芳基氯化磷产率有所提高。如今使用三氯化铝(AlCl₃)和吡啶作催化剂可以使苯基氯化磷产率达到 90% 以上^[1]。但是二苯胺与三氯化磷通过热反应合成 10-氯-5,10-二氢磷杂吡嗪的方法至今仍然沿用^[3~14]。实验发现 AlCl₃

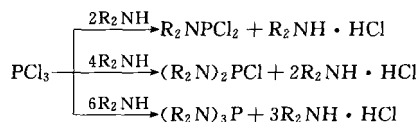
的存在并不能够使 10-氯-5,10-二氢磷杂吡嗪的产率明显改善, 其原因是反应过程中总不可避免地形成螺磷杂环化合物^[4,8,9]。

第二, 三氯化磷与芳基金属的反应:

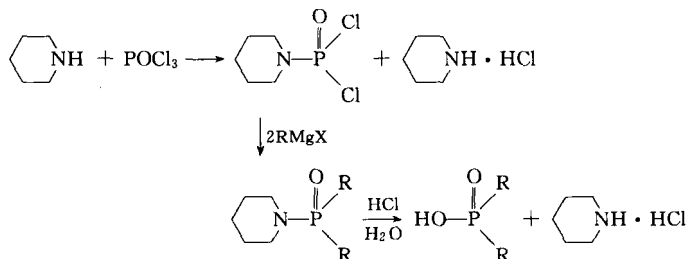


这些反应至今仍然是制备含芳基的磷化合物的基本反应。

第三, 三氯化磷与仲胺化合物的反应:



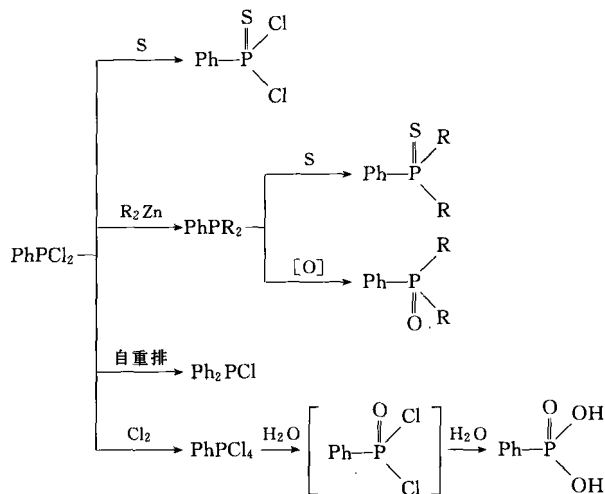
这是合成含 P—N 键的化合物十分传统的方法, 至今仍然沿用。PCl₃ 与胺反应时, 胺应该成倍过量, 过量的胺在反应中用作缚酸剂, 与反应形成的氯化氢形成盐, 从而使反应继续进行。例如以单氯磷二胺为例, 1mol PCl₃ 需要 4mol 胺, 其中, 2mol 用于形成产物, 另外 2mol 用作缚酸剂。当用三氯氧磷代替三氯化磷进行类似反应时则得到二氯磷酰胺, 后者与 Grinard 试剂作用则得到二烷基次磷酰胺, 继续水解则得到二烷基次磷酸。



在有机磷化合物中, 含 P—N 键的化合物是十分重要的。因为 P—N 键十分稳定, 不仅耐水、耐光, 而且具有阻燃性能^[2]。

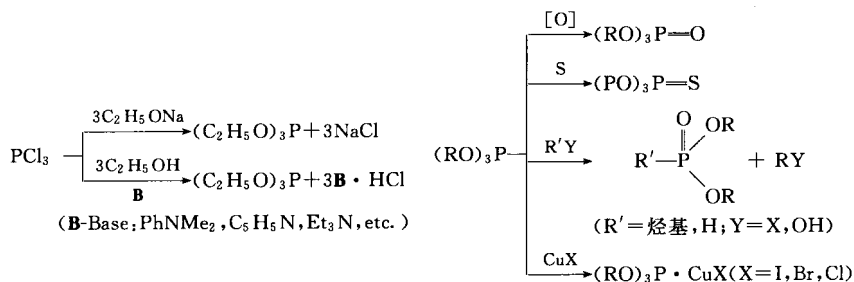
第四, 有机磷化合物的化学性质研究:

主要研究了苯基二氯磷的性质, 该化合物可以发生自重排形成二苯基氯化磷, 遇到氯气则被氧化为五价苯基氯化物, 后者水解则得到苯基磷酸。该化合物被硫单质氧化为硫代苯基二氯化磷。此外该化合物还可以与烷基锌发生烷基化反应形成二烷基苯基磷, 接着发生氧化或硫化生成相应的氧化磷和硫化磷。整个过程如下。



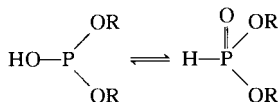
有机磷化学发展的第二时期为 20 世纪初直至 20 世纪 50 年代初。这期间以苏联著名化学家 A. E. Arbusov 的研究工作为代表。其工作重点集中在脂肪族 C—O—P 键化合物。这期间,他们不仅发现了脂肪族有机磷化合物的许多制备方法,研究了这些有机磷化合物的重要性质,并由此提出许多重要的理论问题。例如,Arbusov 重排反应、有机磷化合物的异构化问题、不同反应的反应机理、立体化学以及磷自由基等。他们的研究工作主要体现在如下几个方面。

第一,制备了纯的亚磷酸三烷基酯,并研究了它们的性质:

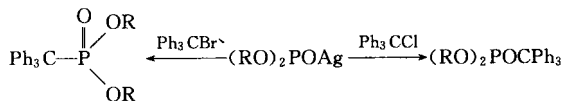


Arbusov 首先将 PCl_3 与醇(钠)作用,在反应体系中加入有机碱(如 N,N -二甲基苯胺、吡啶、三乙胺等)作缚酸剂,制得纯净的亚磷酸三烷基酯。研究发现,亚磷酸三烷基酯可以被氧化成磷酸酯,与单质硫加热则形成硫代磷酸酯。亚磷酸三烷基酯与卤代烷、卤化氢或者在酸性条件下水解都能够形成磷酸酯。其中与卤代烷的作用当时被认为是通过季磷盐中间体得到磷酸酯的。亚磷酸三烷基酯在高温(约 200°C)条件下,还可以与另一个碳原子数目低于该酯基碳原子数目的醇发生烷基化反应同样形成磷酸酯。亚磷酸三烷基酯遇到碘化亚铜可以形成结晶络合物,称为这类化合物的特征反应。

第二,证明了二烷基亚磷酸酯常常以酮的形式存在:

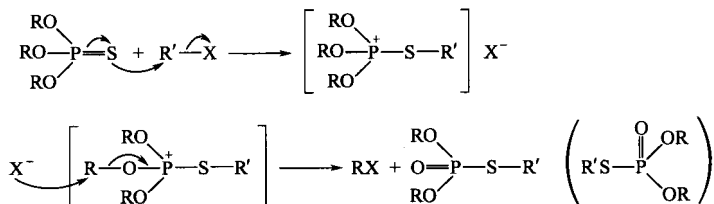


Arbusov 将二烷基亚磷酸盐(钠盐与银盐)与卤代烃作用,分别得到 O,O -二烷基烷基磷酸酯和亚磷酸三酯。究竟形成磷酸酯还是亚磷酸三酯,主要与卤代烃的具体结构有关。例如,二烷基亚磷酸银盐与叔溴代烃作用形成 O,O -二烷基烷基磷酸酯,而与相应的氯代烃作用则得到亚磷酸三酯。



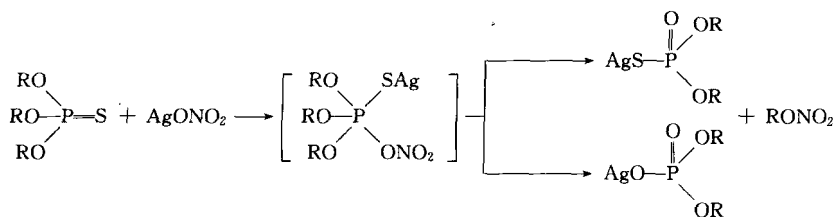
第三,研究了各种硫代磷酸酯的合成方法以及这些化合物的物理化学性质。

Arbusov 研究的磷酸酯的硫代物包括单硫代、二硫代、三硫代和全硫代衍生物。经过研究发现了硫代磷酸酯的异构化现象。



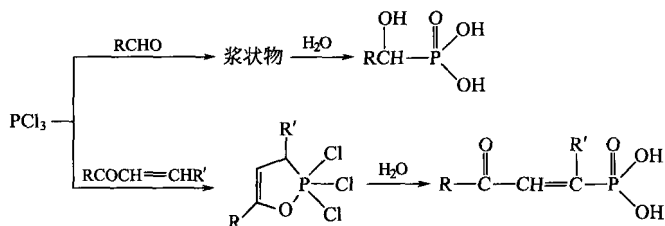
在硫代三烷氧基磷酸酯与硝酸银的反应过程中,定量地得到了硝酸酯,说明反应过程中

形成了二烷氧基硫代磷酸酯银盐^[1]。



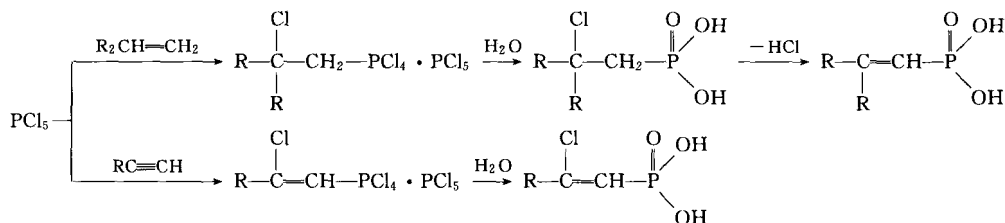
第四，研究了三氯化磷与羰基化合物的反应。

Arbusov 将 PCl_3 与醛作用首先得到浆状物，将该浆状物水解得到 α -羟基磷酸。当用 α ， β -不饱和酮代替上述醛进行反应时，则得到 γ -羧基磷酸。

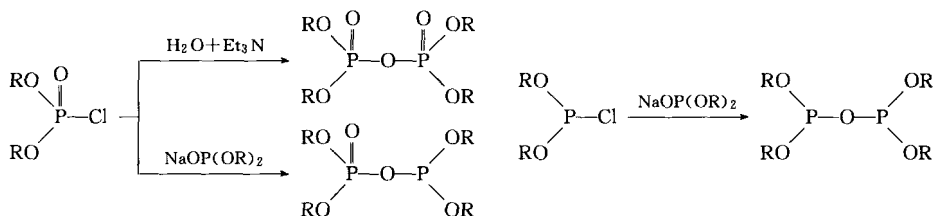


第五，研究了五氯化磷与不饱和烃的反应。

Arbusov 将 PCl_5 分别与烯烃和炔烃作用，得到的中间产物水解后分别得到 α ， β -不饱和磷酸与 β -氯代磷酸。



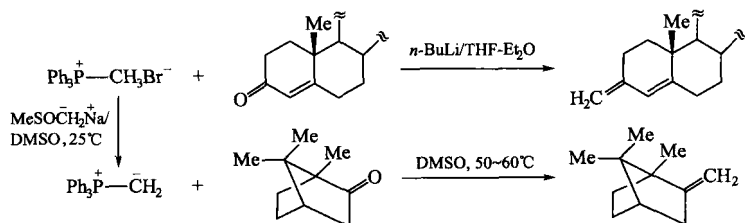
第六，研究了焦磷酸酯、焦亚磷酸酯和混合焦磷酸酯的反应与应用。这期间证明了生物体内，磷原子多以焦磷酸酯形式存在。



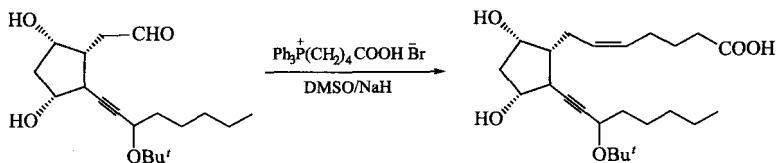
有机磷化学发展的第三时期是 20 世纪 40 年代中叶至 60 年代初。经过第一时期的原始积累和第二时期的迅速发展，人们不仅积累了大量的制备有机磷化合物的方法和实际经验，而且掌握了有机磷化合物的许多重要的物理化学性质，系统地研究了这类化合物的反应机理以及立体化学特征，发现了亚磷酸酯的异构化现象等。但是对这类化合物的实际应用以及更深层次的研究还不完善。第二次世界大战期间，德国科学家们在研究用于军事的有机磷毒剂时发现，许多有机磷酸酯具有杀虫与除莠活性。最具有代表的人物是 Schrader，他将有机磷杀虫剂应用于农业，开创了有机磷化合物应用的新纪元，从而给农业发展注入了新的活力，至今有机磷杀虫剂仍然在使用。此时期的主要特点，就是对有机磷化合物研究由大学的实验室转向大规模的工业生产。随着波谱技术的迅速发展，对有机磷化合物的研究方法不再局限

于热力学、动力学、立体化学和示踪原子等技术，而是更多地借助波谱技术（IR、NMR、MS 以及 X 射线衍射等）。除了 Schrader 发现杀虫剂大大刺激了有机磷化学的发展外，这一时期对有机磷化学具有更大贡献的就是德国化学家 G. Wittig，在 1953 年，Wittig 发现将亚甲基三苯基磷烷与二苯酮反应后，产物会自动消除形成 1,1-二苯基乙烯^[15]，即 Wittig 反应。这一结果引起了化学界的广泛关注，它开辟了由羰基化合物直接合成烯烃的先河。到 1960 年，已经有 100 多篇来自全球的各个著名实验室的由 Wittig 反应合成烯烃的学术论文^[16]。利用 Wittig 反应合成烯烃的重要性不仅体现在该反应的通用性上，例如，用带有取代基的羰基化合物可以获得带有取代基的烯烃，更重要的是体现在 Wittig 反应无与伦比的四大优点^[17]：①生成的烯烃一般不发生异构化。即使形成的烯烃处在能量不利的位置（如环外烯键），也不发生异构化，而由其他方法得到烯烃时往往得到异构化产物的混合物；②收率高，反应条件温和；③可以通过改变反应条件立体选择性地形成顺式或者反式烯烃；④当试剂遇到 α, β -不饱和羰基化合物时，不发生 1,4-加成反应，这一特性使得它可以用来合成许多共轭多烯的天然有机化合物（如叶红素、类胡萝卜素、维生素 A、白三烯和昆虫信息素等）以及具有特殊结构的非天然化合物。举以下三个例子说明。

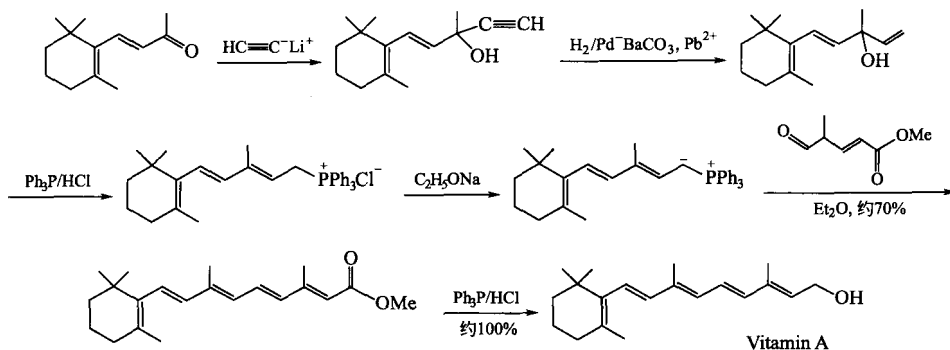
第一，环外双键的合成：



第二，利用 Wittig 试剂合成前列腺素 $\text{F}_{2\alpha}$ 的顺式烯烃前体：



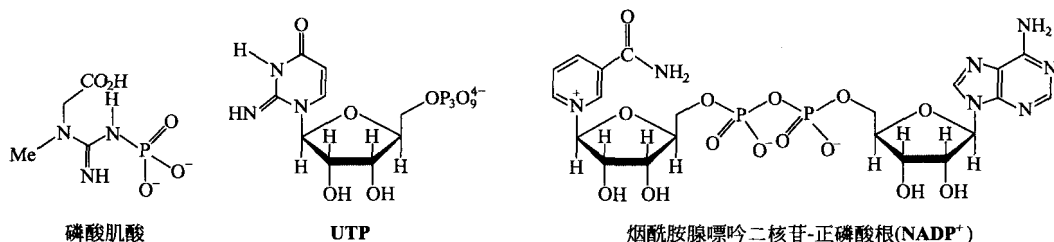
第三，利用 Wittig 试剂合成维生素 A：



有机磷化学发展的第四时期是 20 世纪 60 年代之后。有机磷化学进入蓬勃发展时期，在这个时期不仅各种不同的、大量的有机磷化合物不断出现，而且研究有机磷化合物的手段日益健全，特别是有机磷化合物的应用范围几乎渗透到国民经济的各个领域。归纳起来主要集

中于以下几个方面。

第一, 揭示了生命过程中磷的作用, 从而大大促进了生物有机磷化合物的迅速发展。研究发现, 生物有机磷酸酯, 如三磷酸腺苷 (ATP) 在蛋白质合成、遗传密码、光合作用、生物固氮以及许多新陈代谢过程中起着及其重要的作用。磷酸肌酸 (一种氨基磷酸酯) 用于生物 ATP 的再生; 尿苷三磷酸 (UTP) 则可以将过剩碳水化合物合成多糖分子糖原; 烟酰胺腺嘌呤二核苷-正磷酸根 (NADP^+) 可以在叶绿素存在下使 CO_2 顺利发生光合作用形成碳水化合物。特别是到了 20 世纪 80 年代后, 生命有机磷化学研究更加活跃, 科学家们的研究内容直接与生命机体的内源活性物质相联系, 并已经取得了重大成果。例如, DNA 基因的节段修饰; 生物膜结构、功能的人工模拟以及合成; 酶的活性调节途径——磷酸化与去磷酸化、磷酸酯衍生物的合成等。



第二, 进一步扩展了 Wittig 反应, 使 Wittig 反应成为一门专门的合成化学学科。由于 Wittig 反应具有反应条件温和、产率高、位置高度专一性、立体专一性以及遇到 α, β -不饱和羰基化合物时不发生 1,4-加成作用等特点, 使其迅速发展成为有机合成中形成碳碳双键的最重要手段之一, 在药物以及许多具有生物活性的天然产物的合成方面, Wittig 反应获得了广泛的应用^[18], 相当一部分已经工业化^[19]。另一方面, 世界各国化学家将 Wittig 反应由磷元素扩充到砷、锑、铋、硫、硒、碲、硼、硅、锡和铅等元素。我国化学家黄耀曾先生不仅利用砷和锑代替磷元素进行了 Wittig 反应研究^[16], 还首次发现用砷叶立德^[20,21]和碲叶立德^[22]对 Wittig 反应实现了催化循环 (见图 1.1 与图 1.2)。

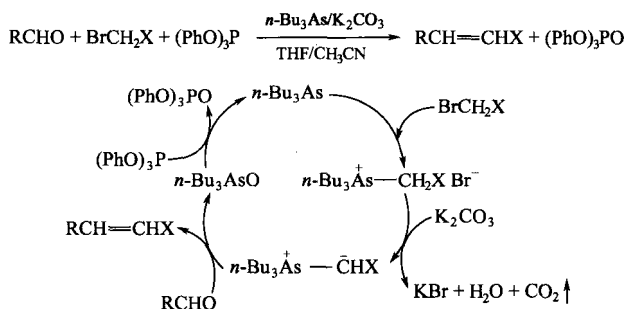


图 1.1 砷叶立德促进的 Wittig 型反应的催化循环

第三, 含磷杂环化合物的研究^[4]。早在 1888 年, Schenk 和 Michaelis 就制备出二氢磷杂吡嗪化合物, 只是他们并不知道所合成化合物的结构, 直到 1960 年, 才由 Häring^[3]确认为 5,10-二氢磷杂吡嗪。20 世纪 70 年代, 人们发现了苯并吩嗪衍生物的医药价值, 因此设想苯并磷嗪 (5,10-二氢磷杂吡嗪) 衍生物也会具有某种医学价值, 为此他们按照 Häring 报道的方法合成了 5,10-二氢磷杂吡嗪的许多衍生物, 并研究了这类化合物的不同合成方法与物理化学性质, 例如这类化合物的化学反应、X 射线衍射、波谱特征、

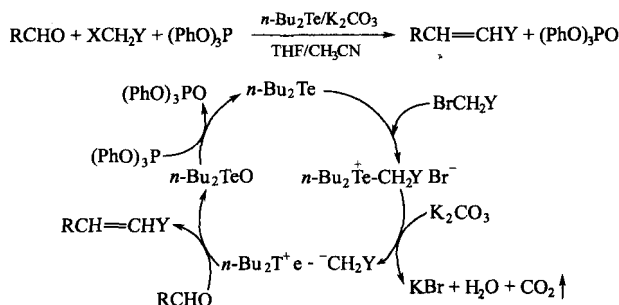
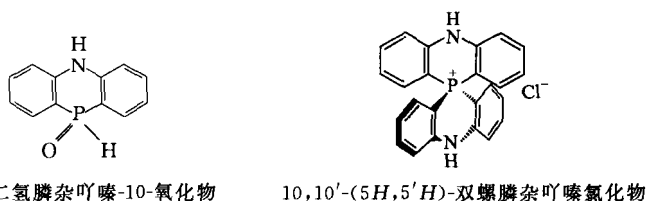
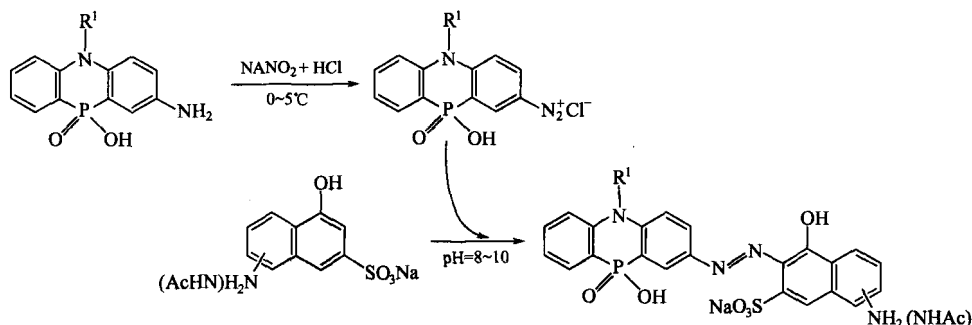


图 1.2 碲叶立德促进的 Wittig 型反应的催化循环

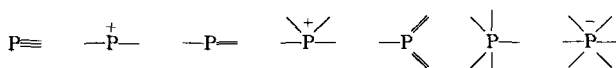
助燃性能等。



Jenkins 和 Freedman 等人^[8]在采用 Häring 方法制备 5,10-二氢磷杂吡嗪-10-氧化物时,得到一种经验式为 $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{ClN}_2\text{P}$ 的化合物。该化合物的化学及光谱特性及单晶 X 射线衍射研究^[8,9]表明,该化合物为: 10,10'-(5H,5'H)-双螺磷杂吡嗪氯化物 (spirobiphosphazinium chloride)。这是第一个螺磷杂环化合物。后来, Jenkins 和 Freedman 又用取代的二苯胺与三氯化磷反应同样分离出相应的螺磷杂环化合物^[7]。尹志刚等人改进了 Häring 的方法,使得 5,10-二氢磷杂吡嗪-10-氧化物收率明显提高^[13,14],不仅如此,他们还发现,这类磷杂环的氨基衍生物对鼠伤寒沙门菌具有非诱变性^[23],这类氨基物形成的偶氮染料为环境友好染料^[24],他们对织物具有明显的深色效应^[25,26],例如 2-氨基-10-羟基-5,10-二氢磷杂吡嗪-10-氧化物与丁酸、乙酰丁酸或 γ 酸形成的单偶氮染料在 3% 色度时,均能够将羊毛染成黑色^[25,26]。这项研究成果丰富了有机磷化学的内容。



第四,新型有机磷化合物的大量涌现。随着有机合成手段以及近代物理技术的迅速发展,科学家们已经合成出具有如下磷骨架的新型化合物。



这些独特成键类型丰富了有机磷化学的基础理论,为研究更新的结构骨架提供了理论依据。不仅如此,这些结构骨架中,有些可以与过渡金属形成配合物,有的甚至能够形成具有抗癌活性的络合物^[27]。有的则用作具有特殊用途(如耐酸、耐碱、耐热和阻燃)的有机高