

Задача 11-2 (автор С. А. Круподер)

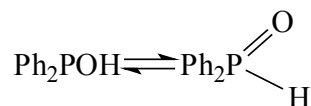
1,2. 12 мл 2М раствора КОН содержит 0.024 моль КОН. Тогда 1.896 г кислоты D соответствуют ее 0.024 моль (одноосновная), 0.012 моль (двухосновная) или 0.008 моль (трехосновная), что отвечает молярным массам 79, 158 и 237 соответственно.

Четыре элемента в молекуле D - очевидно, С, Н, О и Х: резонно предположить, что молекула D должна содержать хотя бы одну фенильную группу из исходного реактива Гриньяра и одну или несколько ОН-групп, обуславливающих кислотность. $M_{\text{фенил}}=77$, тогда $M_D=79$ отпадает сразу. $M_D=237$ тоже нереальна: тогда при атоме элемента X должны быть фенильная группа и три ОН-группы – невозможная комбинация.

Тогда имеем $M_D=158$, причем в молекуле одна фенильная ($M=77$) и две ОН-группы ($M=17 \cdot 2=34$).

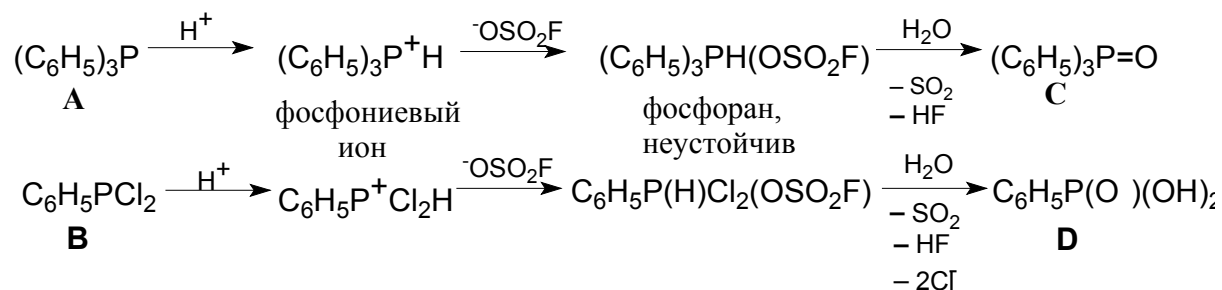
Остаток составляет $158-77-34=47$. Кроме того, мы знаем, что элемент X может быть трехвалентным и должен быть р-элементом: солеобразные хлориды d- и f-элементов в реакцию Гриньяра не вступают. В этом случае единственная реальная комбинация на 47 – P=O – фрагмент! (В, Al, N, как легко убедиться, не проходят). Отсюда элемент X – фосфор, а вещество D – фенилфосфоновая кислота

$C_6H_5P(O)(OH)_2$. Очевидно, что вещество С, получающееся по аналогичной цепочке превращений из того же исходного соединения PCl_3 , но нерастворимое в воде и щелочах, ОН-групп не содержит – им может быть только трифенилфосфиноксид $(C_6H_5)_3P(O)$. Соответственно, продуктами реакции Гриньяра между трихлоридом фосфора и фенилмагнийбромидом, могут быть или трифенилфосфин $(C_6H_5)_3P$ (вещество А), или фенилдихлорфосфин $C_6H_5PCl_2$ (вещество В) – из них жидкостью, очевидно, является дихлорпроизводное. Таким образом, в сверхкислоте идет процесс превращения трехкоординированного атома фосфора в четырехкоординированный.



3. Трифенилфосфин – продукт т.н. «прямой» реакции Гриньяра, когда трихлорид фосфора по каплям добавляется к фенилмагнийбромиду: реактив Гриньяра все время в избытке, поэтому идет тризамещение. Фенилдихлорфосфин – продукт «обратной» реакции Гриньяра с обратным порядком смешения реагентов: магнийорганическое производное по каплям добавляется к находящемуся все время в избытке трихлориду фосфора.

4. Механизм повышения координации атома фосфора в сверхкислоте $SbF_5 - HSO_3F$ состоит из двух основных стадий. На первой протекает протонирование атома фосфора в фосфине с образованием фосфониевого иона, на второй – атака анионом фторсульфоновой кислоты по протонированному атому фосфора, приводящая к неустойчивому фосфорану – производному пентакоординированного фосфора. При гидролизе фосфоран распадается с образованием P=O – связи (и с замещением атомов хлора на гидроксильные группы в случае галогенфосфоранов):



P.S. Рассмотренный механизм был подтвержден исследователями, впервые осуществившими этот синтез (см. G.G.Furin, S.A.Krupoder e.a. Journal of Fluorine Chemistry, Vol.22, N.4, P.345-376 (1983)) на основании данных спектров ЯМР ^{31}P .