

УДК 543:541.1.

**Развитие школы химии фосфорорганических соединений  
в КарГУ им. академика Е.А.Букетова**

**Development of the school of the chemistry organophosphorus compounds  
in E.A.Buketov Karaganda State University**

Салькеева Л.К., Нурмаганбетова М.Т., Минаева Е.В., Шиббаева А.К.

*Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: Lsalkeeva@mail.ru)*

Е.А.Букетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университетінде қазіргі заманғы фосфорорганикалық қосылыстар химиясының мектебі өзінің шекарасын кеңейтіп, классикалық іргелі зерттеулердің дәстүрін сақтап отырған ұрпақтарының жұмысында өз дамуын тауып отыр. Олар сонымен қатар алынған ғылыми нәтижелерді адам іскерлігінің әр саласында қолдануды іздестірумен айналысады. Тәжірибелік қолданудың үлкен мүмкіндіктері фосфорорганикалық қосылыстар химиясының қарқынды дамуына әкелді. Бұрын белгілі және қайта ашылған синтетикалық әдістердің көмегімен фосфордың көптеген жаңа органикалық туындылары алынып, фосфорорганикалық қосылыстардың әр түрлі класының реакциялық қабілеттілігінің сұрақтары терең зерттеліп, бұл қосылыстардың құрылымы мен олардың реакция механизмдері саласында қызықты нәтижелер алынды.

Modern School of the Organophosphorous Compounds Chemistry at the KSU named after E.A. Buketov expanded its borders. It has been further developed by its followers, who invariably keep the classical tradition of basic research. They also seek for the application of scientific results for use in various fields of human activity. Great possibilities of practical use have led to the rapid development of the Organophosphorous Compounds Chemistry. There were obtained a large number of new organic phosphorus-containing derivatives with the previously known and newly discovered synthetic methods. Questions of reactivity of different classes of organophosphorous compounds were widely studied. There were obtained interesting results on the structure of these compounds and the mechanisms of their reactions.

*Посвящается светлой памяти учителя и наставника  
д.х.н., профессора Института органической  
и физической химии им. А.Е.Арбузова КНЦ РАН  
Газизова Тагира Хасановича*

Основы современной школы химии фосфорорганических соединений (ФОС) в КарГУ им. Е.А.Букетова были заложены в конце 60-х – начале 70-х годов и связаны с именем известного химика-органика Казахстана — одного из первых заведующих кафедрой органической химии КарГУ к.х.н., доцента Е.К.Гафурова.

Несомненный вклад в развитие Карагандинской школы химии ФОС внесли такие исследователи, как К.М.Уызбаев, Б.Ж.Кенесбаев, К.К.Досмухамбетова, которые в течение ряда лет работали бок о бок со своим педагогом и наставником и определили путь данного научного направления, которое достаточно успешно развивается и до настоящего времени.

Огромный вклад в становление химии ФОС в Караганде был сделан одним из ведущих химиков-фосфороргаников современности — д.х.н. ведущим специалистом Казанского института органической и физической химии им. академика А.Е.Арбузова, учеником академика А.Н.Пудовика профес-

сором Т.Х.Газизовым, который в течение длительного времени принимал участие в совместных работах и курировал основные научные исследования.

Известно, что среди различных типов элементоорганических соединений, привлекающих до настоящего времени внимание химиков, важное место занимают фосфорорганические соединения. Весьма интересные в плане теоретического исследования, ФОС представляют в то же время значительный практический интерес. Они нашли широкое применение в качестве лекарственных препаратов, инсектицидов, фунгицидов, пластификаторов и стабилизаторов, поверхностно-активных соединений, экстрагентов, катализаторов, мономеров для синтеза фосфорорганических огнестойких полимерных материалов, присадок к смазочным маслам, добавок, придающих негорючесть тканям, синтетическим смолам, и т.д.

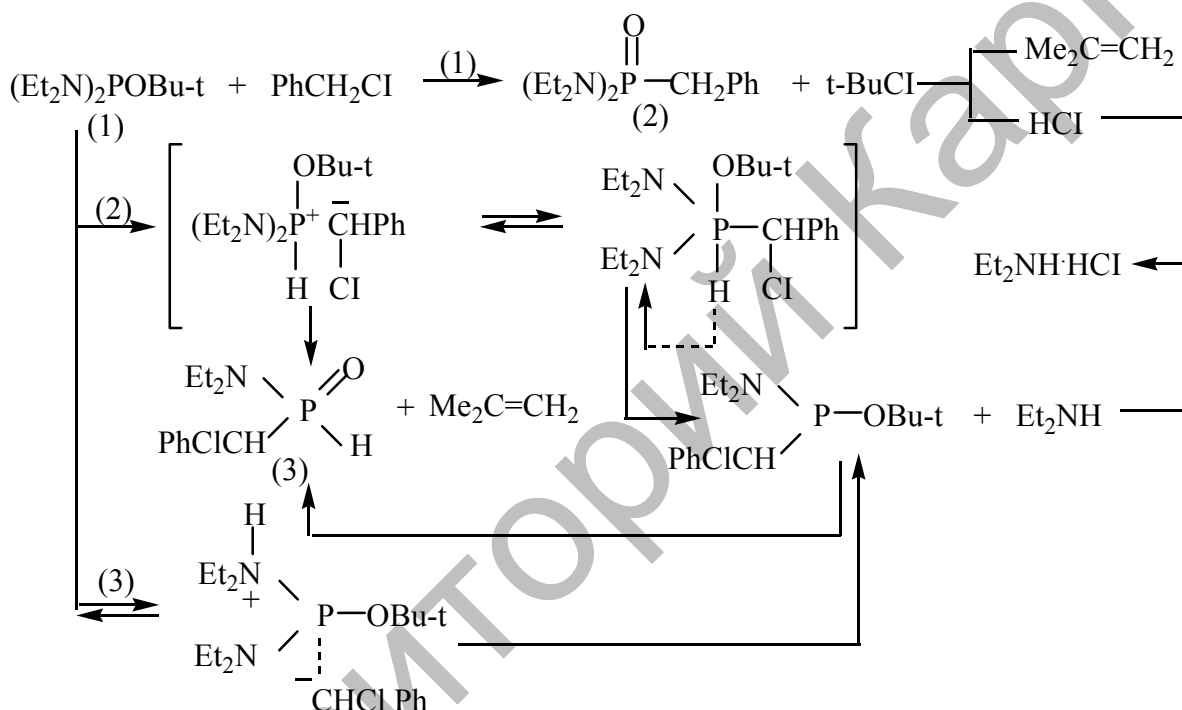
Значительные успехи в практическом использовании органических производных фосфора и важная роль соединений фосфора в жизненных процессах являются основой большого и неугасающего интереса к химии этих соединений. За последние годы прикладная химия фосфорорганических соединений получила значительное развитие. Был накоплен огромный экспериментальный материал, который систематизирован и обобщен во многих обзорных статьях и монографиях. Вместе с тем развивались исследования и теоретического характера. Однако теоретический подход к вопросам механизма реакций и реакционной способности ФОС, особенно для производных трехвалентного фосфора, оказался более трудным, а результаты — менее значительными по сравнению с таковыми для объектов классической органической химии.

Одной из важных и интересных реакций в химии ФОС была и остается реакция Арбузова, или перегруппировка Арбузова, оказавшая большое влияние на становление и развитие химии фосфорорганических соединений. Здесь уместно вспомнить слова академика А.Н.Несмеянова о том, что «явление “арбузовской изомеризации” приобрело фундаментальное значение в химии фосфорорганических соединений, открыв новые синтетические возможности, широко использованные А.Е.Арбузовым, его учениками и последователями и неисчерпанные по сию пору. Без преувеличения можно сказать, что арбузовская изомеризация стала столбовой дорогой синтеза в ряду фосфорорганических соединений» [1].

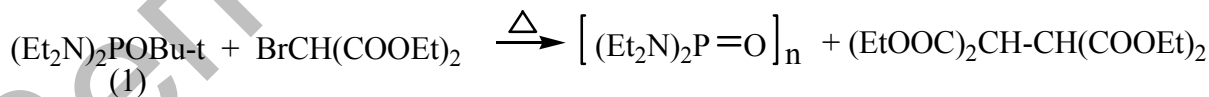
Химия ФОС своим развитием в значительной степени обязана соединениям трехвалентного фосфора, которые благодаря высокой реакционной способности занимают выдающееся место среди других типов фосфорорганических веществ. Наиболее интересные превращения соединений трехвалентного фосфора сопровождаются повышением валентности и вовлечением неподеленной пары в образование новой связи.

Карагандинская школа химии ФОС не осталась в стороне от несомненно перспективного как в практическом, так и теоретическом отношении направления и, надо отметить, достигла определенных успехов, которые в первую очередь связаны с продолжением изучения реакции Арбузова. Объектом исследования стали производные трехвалентного фосфора, а именно амиды и эфирами амидов фосфористых кислот, так как, несмотря на огромный арсенал данных о превращениях эфирами амидов кислот трехвалентного фосфора в самых разнообразных реакциях, есть достаточно противоречивые сведения о механизме этих реакций. О механизме реакций эфирами амидов кислот Р(III) с электрофильными реагентами до настоящего времени нет единого мнения. В частности, эфирами амиды с трет-бутоксильной группой ранее вообще не привлекались в качестве объектов при изучении механизмов реакций, а оказалось, что их поведение во многих реакциях не вписывается в общеизвестные рамки. Введение трет-бутоксильной группы во многих случаях может оказаться очень удобным инструментом в решении спорных вопросов механизма сложнопротекающих реакций. Например, в таких полифункциональных системах, как эфирами амиды кислот трехвалентного фосфора, где в молекуле одновременно присутствует три нуклеофильных центра — атом Р(III), атом азота и атом кислорода, установление места первоначальной атаки остается проблематичным. В таких системах искусственное ускорение одной из стадий реакций дает возможность, с одной стороны, контролировать процесс, а с другой — установить реакционный центр и достаточно однозначно определить механизм протекания таких реакций. Очевидно, выяснение деталей механизма реакций эфирами амидов кислот трехвалентного фосфора представляет несомненный интерес в теоретическом плане и может быть использовано в управлении направлениями протекания этих реакций и в целенаправленном синтезе новых ФОС полифункциональной структуры, потенциально обладающих различными видами биологической активности [2–8].

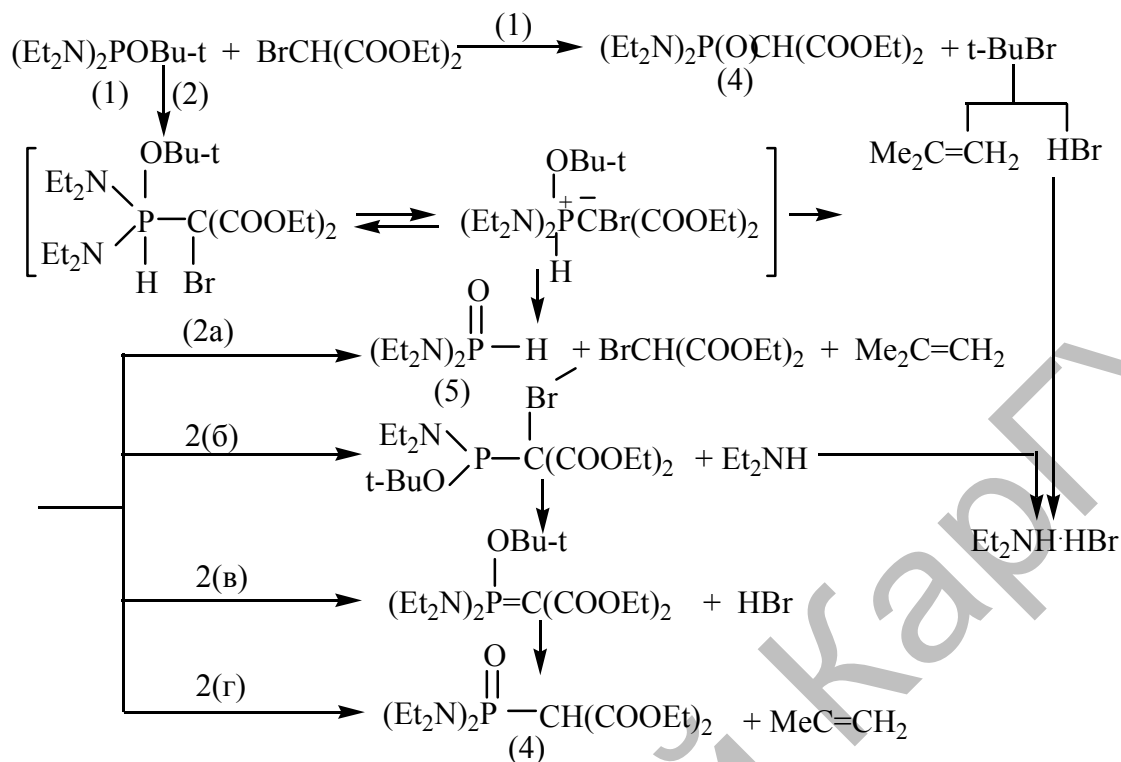
Закономерным для нас явилось изучение реакции Арбузова с вовлечением трет-бутиловых эфиров амидофосфористых кислот в реакции с различными галоидными алкилами, как в плане решения дискуссионных вопросов механизма протекания реакций, так и с целью поиска эффективных способов создания Р–С-связи. При исследовании реакции фосфита трет-бутилтетраэтиламидофосфита (1) с хлористым бензилом было показано, что реакция протекает в зависимости от условий проведения с образованием смеси продуктов. Так, в частности, при проведении реакции без растворителя было установлено, что основным направлением реакции является перегруппировка Арбузова, приводящая к образованию тетраэтиламидобензилфосфоната (2), широко применяемого в качестве гербицида в сельском хозяйстве и садоводстве. При проведении реакции в неполярных апротонных растворителях наряду с бензилфосфонатом образуется значительное количество гидрохлорида диэтиламина ( $\approx 50\%$ ). В качестве продуктов реакции зафиксированы также изобутилен и диэтиламино( $\alpha$ -хлорбензил)фосфористая кислота (3) с  $\delta^{31}\text{P}$  8 м.д.,  $J_{\text{PH}}$  580 Гц., в ИК-спектре которой имеется полоса поглощения, характерная для Р–Н-связи в области  $2370\text{ см}^{-1}$ .



Несомненный интерес может иметь реакция фосфита (1) с броммалоновым эфиром. Реакция в отсутствие растворителя протекает экзотермично, с выделением изобутилена и образованием в качестве одного из продуктов реакции расплывающегося на воздухе олигомера — полиаминофосфина.

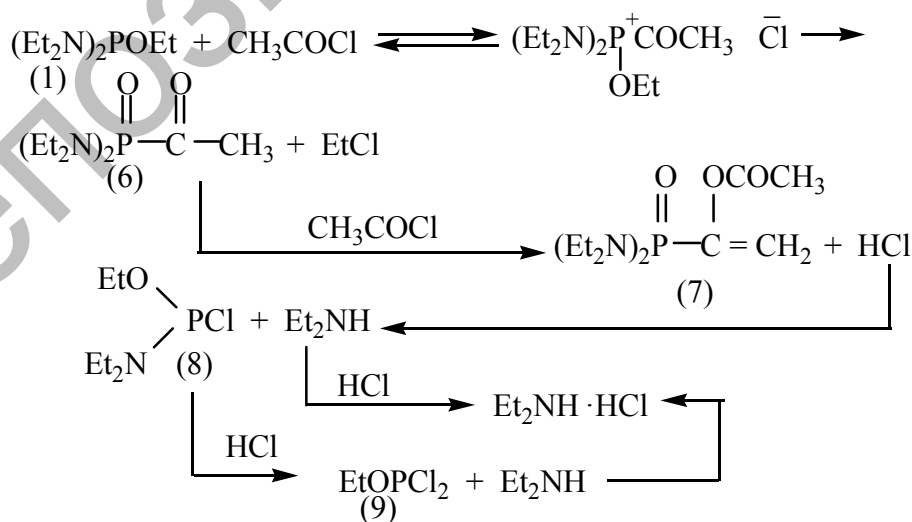


При проведении реакции в растворителях было обнаружено образование значительного количества гидрохлорида диэтиламина. Объяснение этому факту, очевидно, кроется в наличии кислого протона, способного атаковать нуклеофильный атом фосфора. Реакция протекает как по обычной схеме реакции Арбузова, с образованием тетраэтиламидофосфонмалонового эфира, так и путем протонирования атома фосфора и дальнейшим распадом промежуточного квазифосфониевого соединения в различных направлениях. Образование, выделение и идентификация тетраэтиламидофосфористой кислоты с  $\delta^{31}\text{P}$  19 м.д.,  $J_{\text{PH}}$  570 Гц доказывают возможность протонирования атома фосфора.



Эфирамиды кислот трехвалентного фосфора являются типичными амбидентными системами. Наличие атомов азота и трехвалентного атома фосфора, несущих неподеленные электронные пары, предопределяет возможность протекания реакций с участием одного или одновременно двух нуклеофильных центров. Одним из важных вопросов является выявление факторов, управляющих избирательностью в амбидентной системе фосфор–элемент.

Реакции эфирамидов кислот P(III) с галогенангидридами карбоновых кислот протекают сложно, неоднозначно, и направление протекания этих реакций существенным образом зависит от строения исходных соединений и условий проведения процесса. Создалось мнение, что P- или N-ацилирование эфирамидов кислот P(III) галоидными ацилами определяет направление протекания реакции по схеме реакции Арбузова или по схеме замещения амидогруппы у атома фосфора эфирамида на атом галогена ацилгалогенида.



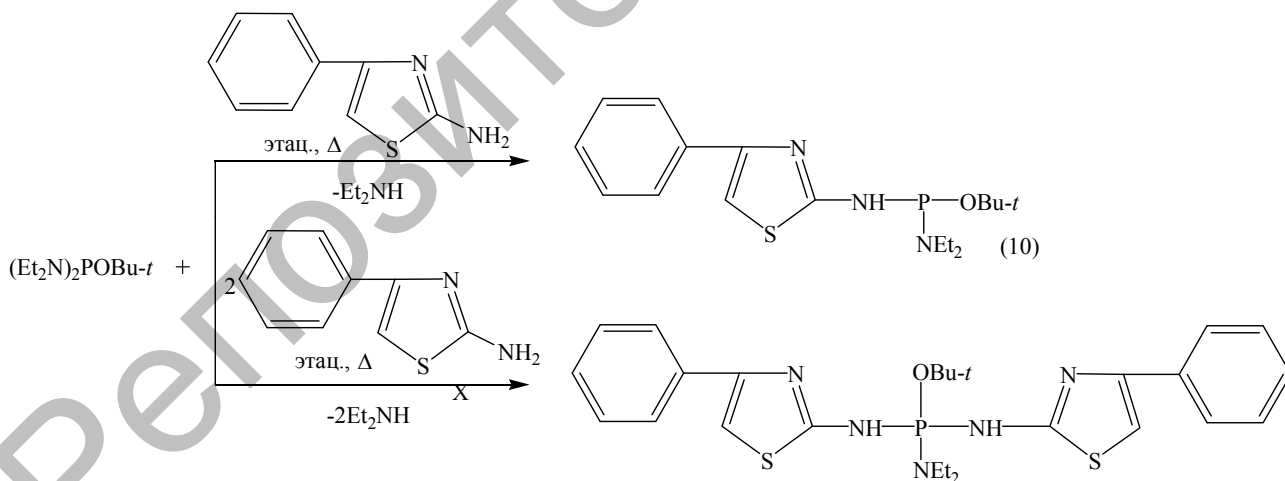
Представлялось интересным проследить за поведением фосфита (1) с хлористым ацетилем в различных условиях и сравнить с литературными данными. Показано, что фосфит (1) взаимодействует с хлористым ацетилем в петролейном эфире с образованием смеси тетраэтилдиамидоацетилфос-

фоната (6,  $\delta^{31}\text{P}$  14 м.д.) и тетраэтилдиамидо- $\alpha$ -ацетоксивинилфосфоната (7,  $\delta^{31}\text{P}$  19 м.д.) в соотношении 1:1 и незначительного количества этилдихлорфосфита (9,  $\delta^{31}\text{P}$  178 м.д.). Реакция в хлористом метиле протекает с образованием смеси ацетилфосфоната (6) и ацетоксивинилфосфоната (7) в соотношении 1:2, хлориды P(III) по данным ЯМР  $^{31}\text{P}$  не обнаружены.

Создание и химическая модификация новых производных тиазола, в частности, трет-бутиловых эфиров амидофосфористой кислоты, фосфоновых кислот, их солей и эфиров, являются оправданным в прикладном и теоретическом плане научным исследованием. Введение в молекулу гетероциклического амина реакционноспособного атома трехвалентного фосфора делает эти соединения уникальными синтонами для получения разнообразных классов ФОС с практически полезными свойствами. Не менее интересно и введение фосфорнокислого остатка, так как последний обуславливает наличие у соединений комплексобразующих свойств и возможность проявления значительных фармакологических эффектов, например, противовоспалительного, жаропонижающего, анальгетического, противоартритного и многих других.

Фосфорилированные тиазолы представляют значительный теоретический и практический интерес, оставаясь, тем не менее, мало изученной областью исследования. Как показывает анализ литературных данных, сведения о взаимодействии соединений трехвалентного фосфора с 2-амино-4-фенилтиазолом или его производными практически отсутствуют. Несомненно, принципиальное отличие в реакционной способности соединений трехвалентного фосфора делает результат взаимодействия неочевидным. Однако производные 2-амино-4-фенилтиазола, содержащие атом трехвалентного фосфора, могут быть окислены до производных пятивалентного фосфора, что делает их уникальными синтонами для дальнейших химических превращений.

Известно, что эфирами фосфористых кислот достаточно легко обмениваются амидогруппы под действием спиртов, аминов и фенолов. Подобный синтез очень удобен для получения труднодоступных в прямом синтезе амидофосфитов. С этой целью нами была исследована реакция переамидирования фосфита (1) 2-амино-4-фенилтиазолом, приводящая к образованию диэтиламино(4-фенилтиазол-2-амино)-трет-бутилфосфита (10). При переамидировании фосфита (1) в тех же условиях двумя молями 2-амино-4-фенилтиазола удалось зафиксировать выделение только одного моля диэтиламина. При добавлении в реакционную среду еще одного моля фосфита был выделен и идентифицирован амидофосфит (15). Таким образом, ввести к атому P(III) два остатка 2-амино-4-фенилтиазола не удается, очевидно, в силу стерических препятствий [9, 10].



Представленные в данном обзоре результаты являются лишь незначительной частью проведенных исследований в области классической и неклассической реакции Арбузова. В настоящее время исследователями школы химии ФОС проводятся научные разработки в области достаточно перспективных гетероциклических производных соединений фосфора, широко известных в качестве самых разнообразных, интересных в практическом отношении материалов.

## References

1. Salkeeva L.K., Nurmaganbetova M.T., Kurmanaliev O.Sh. Cyclic oxazafosfolans in the Arbuzov reaction // Proceedings of the republic scientific-practical conference dedicated to 75th anniversary of E.A.Buketov. — Karaganda, 2000. — P. 26–27.
2. Gazizov T.H., Sudarev Y.I. Reaction mixed esters of acids P(III), containing a phosphorus atom and at the same time alkoxy triorganosiloxil group with halogens, alkyl halides and acyl // J. General Chemistry. — 1982. — Vol. 52. — № 4. — P. 769–776.
3. Nurmaganbetova M.T., Salkeeva L.K., Kurmanaliev O.Sh. Interaction efiroamide acids P(III) with carbonyl compounds // Proceedings of the International scientific conference «Science and Education — a leading factor in the strategy Kazakhstan 2030». — Karaganda, 2000. — P. 393–394.
4. Kabachnik M.I., Pudovik A.N. et al. New data on the reaction with alkyl halides alkyltrithiofosfites // Izv. Akad. Ser. Chem. — 1987. — № 8. — P. 1871–1873.
5. Salkeeva L.K., Usmanov L.N., Gazizov T.H. Reactions of esters, acids and amidoesters of P(III) with galogen acyls // J. General Chemistry. — 1992. — Vol. 62. — № 2. — P. 333–338.
6. Pudovik A.N., Gazizov T.H. On the thermal isomerization reactions in diethylacetylphosphite with esters of  $\alpha$ -ketons acids // J. General Chemistry. 1968. — Vol. 48. — № 1. — P. 140–143.
7. Gazizov T.H., Belyalov R.U., Pudovik A.N. On the mechanism of the reaction phenyl esters of trivalent phosphorus acids with chlorides of carboxylic acids // J. General Chemistry. — 1980. — Vol. 50. — № 8. — P. 1673–1677.
8. Nifantiev E.E., Ivanova N.L. Alcoholysis of amides of trivalent phosphorus acids in the presence of amine hydrochlorides // Vestnik MSU. Ser. Chem. — 1968. — № 4. — P. 104–106.
9. Nasonovskoye I.S., Kryuchkov A.A., Nifantiev E.E. Stereochemistry of 1,3-amide acidolysis alkilenfosforistyh acids // J. General Chemistry. — 1975. — Vol. 45. — № 4. — P. 724–727.
10. Nifantiev E.E., Ivanova I.V., Fursenko I.V. Update on the alcoholysis of amides of trivalent phosphorus acids // J. General Chemistry. — 1969. — Vol. 39. — № 4. — P. 854–856.

ӘОЖ 541.64+678

## Оксиэтилидендифосфон қышқылының этиленгликольмен полиэтерификациясы

### Polyesterification of oxyethylydenphosphonic acid by ethyleneglycol

Омашева А.В., Сугралина Л.М., Сәлкеева Л.К., Әділхан А.Д.

*Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті (E-mail: valihanovna@mail.ru)*

Статья посвящена изучению реакции полиэтерификации малоисследованной оксиэтилидендифосфоновой кислоты с этиленгликолем при различных мольных соотношениях. Впервые были определены молекулярные массы полученных полимеров двумя способами — нефелометрическим методом и на основе кислотного числа. В результате полученных экспериментальных данных установлено, что синтезированные продукты относятся к олигомерам, что растворы полимеров оксиэтилидендифосфоновой кислоты и этиленгликоля обладают слабой огнезащитной способностью, так как потеря массы составляет больше 30 %.

The article is devoted to study of polyesterification of oxyethylydenphosphonic acid with ethylene glycol at various molar ratios. Oxyethylydenphosphonic acid is a compound little studied in step-growth polymerization. Polymers molar masses were determined by turbidimetry method and on the base acid number meaning. As a result of experimental data obtained it was established that polymeric products synthesized are referred to oligomers. Solutions of polymers on the base of oxyethylydenphosphonic acid and ethylene glycol were stated to possess weak fire-proof capacity as mass loss is more than 30 %.

Сонғы жылдары түрлендірілген, суда еритін оксиэтилидендифосфон қышқылын (ОЭДФ) қолдану және оны зерттеу қызығушылық танытуда. Ол жоғары химиялық тұрақтылығымен және әр түрлі әдістермен салыстырмалы түрде оңай түрленуімен ерекше орынға ие. Осылайша, ОЭДФ және этиленгликоль экологиялық таза өнеркәсіптік жаңа қасиеті ерекше материалдар болып табылғандықтан, біз оларды әр түрлі қатынастарда поликонденсациясын өткізіп, қандай жаңа қасиетке ие болатынын зерттедік.