

Таким образом, в результате экспериментов установлено, что ПМК, иммобилизованные в матрицу полиакриламидного гидрогеля, каталитически разлагают пероксид водорода, что сопровождается гомогенизацией гидрогелевой матрицы.

References

1. *Musabaeva B.Kh.* Properties of hydrogels consisting of poly(acrylamide) and poly(ethyleneimine)-metal complexes. Communication 1. Water swelling of hydrogels // Vestnik of KarSU. Series Chemistry. — 2009. — № 3(55). — P. 92–96.
2. *Musabaeva B.Kh.* Properties of hydrogels consisting of poly(acrylamide) and poly(ethyleneimine)-metal complexes. Communication 2. Stimuli-sensitive properties of hydrogels // Vestnik of KarSU. Series Chemistry. — 2009. — № 3(55). — P. 97–101.
3. *Pomogailo A.D.* Catalysis by immobilized complexes. — М.: Nauka, 1991. — 448 p.
4. *Dolya N.A., Musabaeva B.Kh. et al.* Synthesis and characterization of semi-interpenetrating system hydrogel-linear polymer. Communication 2. Hydrogen peroxide decomposition by hydrogel-immobilized complex polyethyleneimine-copper (II) // Amanzholov readings-2007: International scientifically-practical conference papers. — Ust Kamenogorsk, 2007. — P. 98–101.
5. *Dolya N.A., Yashkarova M.G. et al.* Synthesis and characterization of semi-interpenetrating system hydrogel-linear polymer. Communication 4. Studying of catalytic properties of hydrogel-immobilized complexes of polyethyleneimine-metal in reaction of hydrogen peroxide decomposition // Modern tendencies of development of science in Central Asia. — Abstr. of III International scientific conference. — Almaty, 2007. — P. 160–162.

УДК 543:541.1

Синтез и химическая модификация 2,4-динитрохлорбензола эфирами фосфористой кислоты

Synthesis and chemical modification of 2,4-dinitrochlorobenzene with phosphorous acid

Салькеева Л.К.¹, Шибаяева А.К.¹, Нурмаганбетова М.Т.¹,
Жумагулова Г.М.¹, Салькеева А.К.²

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: Lsalkeeva@mail.ru);

²Карагандинский государственный технический университет

2,4-Динитрохлорбензолдың фосфорлы қышқыл эфирлерімен синтезі мен химиялық модификациясы химиялық қосылыстарды зерттеу бағытында, синтез үшін аса практикалық және теориялық қызығушылық тудырады. Қосылыстың комплекстүзу қасиетін бағалау үшін мыс комплексонаттары негізіндегі синтезі, арилорынбасылған, соның ішінде жаңа биологиялық белсенді қосылыс болып табылатын алкилфосфон қышқылын алу әдістері қарастырылған.

The investigations directed on establishment of peculiarities of chemical modification of 2,4-dinitrochlorobenzene with esters of phosphorous acid for the synthesis of the most important in practice chemical compounds are of considerable practical and theoretical interest. Attempt of the synthesis of copper's complexonates on its base was made for the evaluation of complexing ability of the compound. The method of obtaining aryl-substituted alkyl-phosphonic acids among which the search of novel biologically active compounds is the most perspective was considered.

За почти двухвековую историю органической химии создано более десяти миллионов индивидуальных веществ. Синтез новых органических соединений приобретает все более широкий размах, что диктуется, прежде всего, необходимостью решения фундаментальных задач: например, выявление связи химической структуры веществ с их реакционной способностью. Но не в меньшей степени быстрое развитие органической химии обеспечивается практическими потребностями общества. Одной из таких потребностей является наличие арсенала доступных, надежных и эффективных лекарственных препаратов для профилактики и лечения заболеваний человека.

В настоящее время одной из актуальных задач тонкого органического синтеза в Казахстане является создание оригинальных отечественных фармакологически активных веществ. В то же время в

республике существует значительный научный и производственный потенциал, способный решить эти проблемы в недалеком будущем.

Большие возможности практического использования привели к бурному развитию химии фосфорорганических соединений (ФОС). С помощью ранее известных и вновь открытых синтетических методов было получено большое количество новых органических производных фосфора, широко изучены вопросы реакционной способности различных классов ФОС, получены интересные результаты в области структуры этих соединений и механизма их реакций. Большой интерес представляют они и с теоретической точки зрения для изучения вопросов сопряжения, бифильных свойств, влияния образования связей с участием *d*-орбиталей на реакционную способность, изучения таутомерии, проявления амбидентности [1].

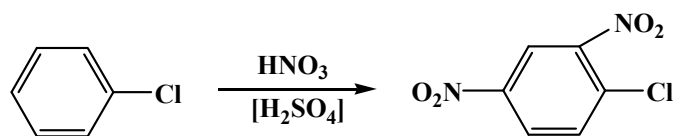
Интерес к фосфорорганическим соединениям определился их многообразием и уникальным набором свойств, делающих эти вещества ценными объектами теоретических исследований и придающих им большую практическую значимость.

Фосфорсодержащие нитросоединения привлекают внимание исследователей вследствие их потенциальной биологической активности (фунгицидной, инсектицидной), а также как исходные продукты для синтеза веществ с ценными практическими свойствами — фосфоновых аналогов аминокислот, комплексонов, радиопротекторов, стабилизаторов пластмасс и т.д. С другой стороны — изучение химии фосфорсодержащих нитросоединений интересно возможностью выявления взаимного влияния сильных электроноакцепторных групп — фосфорильной и нитрогруппы. Такое сочетание может привести к появлению у соединений новых непредвиденных свойств. Однако изучение химии фосфорсодержащих нитросоединений сдерживается отсутствием универсальных методов синтеза их из доступных продуктов.

Фосфористые кислоты и их производные являются интересными объектами химии фосфорорганических соединений. Внимание к органическим производным фосфористой кислоты объясняется двумя факторами. Во-первых, эти вещества, в отличие от более окисленных форм и от других соединений, содержащих трехвалентный фосфор, просто получают из доступных технических продуктов — треххлористого фосфора и элементарного фосфора. Во-вторых, практически все органические производные фосфористой кислоты обладают высокой и разнообразной реакционной способностью и поэтому широко используются в синтетической практике. В качестве фосфористой кислоты был использован диизопробилфосфит.

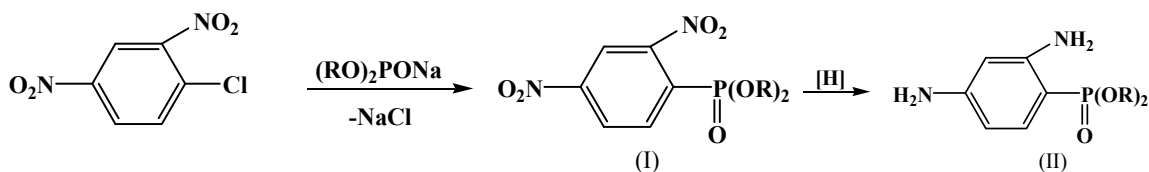
Из литературных данных известно, что диалкилфосфиты почти целиком существуют в фосфонатной форме $(RO)_2P(O)H$, в которой атом фосфора не обладает неподелённой парой электронов. Поэтому сами диалкилфосфористые кислоты практически неактивны по сравнению с триалкилфосфитами. Для проведения реакций диалкилфосфиты могут использоваться в присутствии третичных аминов или их легкодоступных натриевых солей. Поскольку последние гораздо более реакционноспособны, чем триалкилфосфиты, они весьма удобны для синтеза фосфонатов, содержащих вторичный алкильный радикал [2].

Использование диизопробилфосфита позволяет получать самые разнообразные производные на основе реакций нуклеофильного замещения. В частности, в качестве нуклеофильного агента был интересен 2,4-динитрохлорбензол, полученный из хлорбензола реакцией нитрования по механизму электрофильного замещения, являющийся легкодоступным и реакционноспособным соединением, позволяющим целенаправленно модифицировать молекулу исходного фосфита на предмет синтеза важнейших в практическом отношении химических соединений [3].

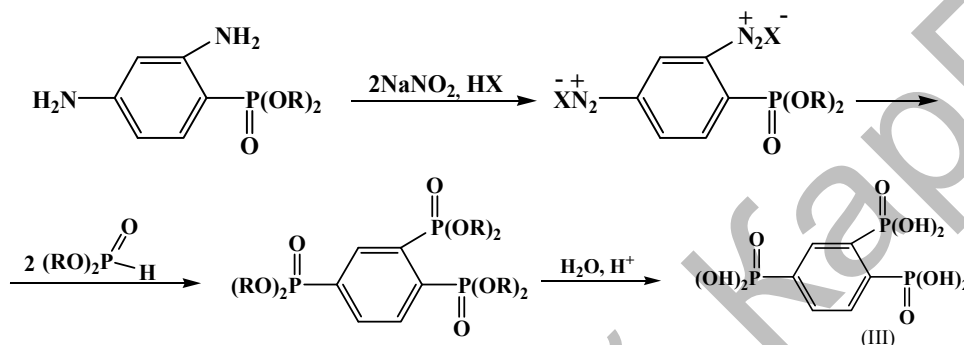


С этой целью полученный 2,4-динитрохлорбензол был введен в реакцию через натриевую соль диизопробилфосфита, что существенно влияет на выход продукта. Получение натриевой соли проводили в среде бензола, прикапывая к бензольному слою, в котором содержались навеска мелконарежанного натрия, диэтилфосфит. Взаимодействие проходило бурно, с выделением водорода. Об окончании реакции судили по полному исчезновению натрия в реакционной среде. Реакция сопровождалась выделением белого осадка — хлорида натрия. Полученный 2,4-динитрофенилдиизопробилфосфонат (I) является ценным реагентом для дальнейших химических модификаций. В данном слу-

чае путем восстановления был получен аминофосфонат-диизопропилфосфоно-2,4-аминобензол (II), наличие свободных аминогрупп которого дает способность легко образовывать соли диазония.

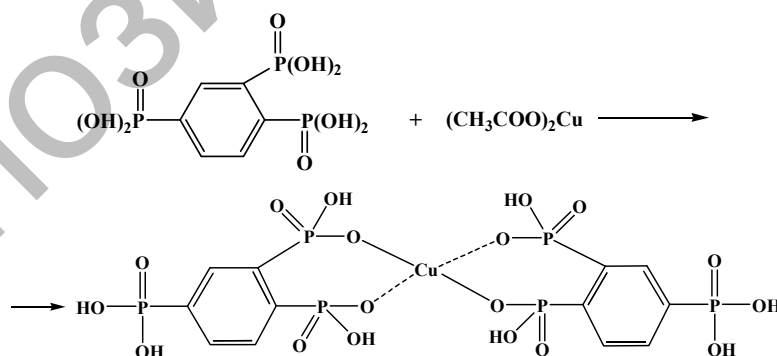


Из литературы известно, что диалкилфосфиты и их соли реагируют с диазосоединениями [4], в связи с этим в реакцию с диазосоединением был введен диизопропилфосфит, с последующим гидролизом и образованием арилзамещенной фосфоновой кислоты (III).



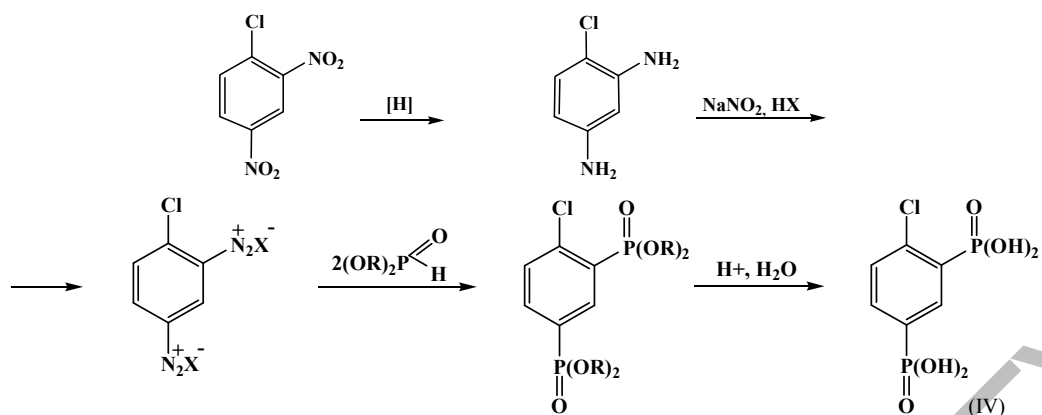
Полученная 1,2,4-арилтрифосфоная кислота (фенилтрифосфоная кислота) (III) представляет собой белое кристаллическое вещество, растворимое в воде, спирте и других полярных растворителях. Данное соединение ввиду наличия в молекуле трех гидроксильных групп представляет большой интерес как потенциальный комплексообразователь.

Процесс многих областей науки и техники в большой степени связан с развитием химии координационных соединений, в частности, комплексов [5]. Уникальная способность комплексов образовывать сверхпрочные водорастворимые комплексы практически со всеми катионами широко используется в народном хозяйстве. Уже сейчас области применения фосфорсодержащих комплексов весьма разнообразны, а дальнейшее изучение этих перспективных соединений, без сомнения, открывает новые возможности. Для оценки комплексообразующей способности соединения была предпринята попытка синтеза комплексов меди на его основе, в связи с этим реакцию проводили, нагревая эквимольные количества соединения 1,2,4-арилтрифосфоной кислоты и ацетата меди в спиртобензольной среде с образованием сине-зелёных кристаллов.



Второй способ получения арилзамещенной алкилфосфоновой кислоты заключается в прямом восстановлении 2,4-динитрохлорбензола до аминопроизводного, которое также ввели в реакцию диазотирования.

Полученную соль диазония ввели в реакцию с диалкилфосфитом с последующим гидролизом и образованием 6-хлорарил-1,3-дифосфоновой кислоты (IV).



Исходя из изложенного выше, можно отметить, что выбранный и синтезированный 2,4-динитрохлорбензол является легкодоступным и реакционноспособным соединением, позволяющим целенаправленно модифицировать молекулу исходного фосфита на предмет синтеза важнейших в практическом отношении химических соединений.

Многообразие и уникальный набор свойств фосфорорганических соединений делают эти вещества ценными объектами теоретических исследований и придают им большую практическую значимость.

References

1. Niphantiev E.E. Chemistry of organophosphorous compounds. — M., 1971. — P. 36–38.
2. Purdela D., Vylchanu R. Chemistry of organic compounds of phosphorous / Translated from Romanian. — M., 1972. — P. 42–51.
3. Gareyev R.D., Pudovick A.N. The reactions of the derivatives of trivalent phosphorous acids with 1-nitro-1-alkenes // J.Common Chemistry. — 1986. — Vol. 56. — № 2. — P. 241–252.
4. Kirbi A., Uorran S. Organic chemistry of phosphorous. — M.: Mir, 1971. — P. 72–76.
5. Kabachnick M.I., Medved T.Ya., Dytlova N.M. Organophosphorous complexones // Russian chemical Reviews. — 1974. — Vol. 43. — № 4. — P. 1554–1574.