

П. А. Гуревич, Ф. М. Харрасова, Г. И. Рахимова,
Б. П. Струнин, Д. Б. Багаутдинова, Г. В. Андреева

О РЕФРАКЦИИ СВЯЗИ $C_{арил}$ -ФОСФОР

В ПРОИЗВОДНЫХ АРИЛФОСФОНОВЫХ И АРИЛАЛКИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

Ключевые слова: атомная рефракция, молекулярная рефракция, инкремент.

Изучение рефракции связи $C_{арил}$ -PIV производных ряда арилфосфоновых и арилалкилфосфиновых кислот позволило установить её количественное значение и определить инкремент связи $C_{фенил}$ -PIV при замещении атома водорода в фенильном ядре на алкил-, галоген-, алкокси и карбоалкокси-группы.

Keywords: atomic refraction, molecular refraction, increment.

The study of refraction communication $C_{арил}$ -PIV derivative number these above acids allowed to establish its quantitative value and determine the increment communication $C_{фенил}$ -PIV at the substitution of hydrogen atom in phenyl kernel on alkyl-, halogen-, alkoxy, karbalkoxy group.

Для исследования строения органических соединений важными являются закономерности в изменениях показателя преломления в зависимости от состава и строения вещества. Показатель преломления является одной из констант, хорошо характеризующих чистоту и индивидуальность жидких органических веществ.

Молекулярная рефракция, основанная на показателе преломления и плотности соединения и рассчитываемая по формуле Г. Лоренца и Л. Лоренца, нашла широкое применение в органической химии для идентификации соединений. Наряду с физическими методами, молекулярная рефракция, связанная с поляризуемостью всего электронного облака, является одним из инструментов доказательства наличия сопряжения в изучаемой системе.

Исследования Ландольта, Брюля и Канноникова показали, что молекулярная рефракция органических веществ, так же как и молекулярный объём, может быть выражена суммой величин атомных рефракций, изменяющихся на определенную величину в зависимости от характера связей атомов. Так, например, атомная рефракция углерода (для желтой линии D натрия), равная 2,418, при условии, что атом углерода связан с другими атомами лишь простыми связями, увеличивается на определенную величину, если этот атом связан с другим углеродным атомом кратной связью. При наличии в молекуле кратных связей к молекулярной рефракции, вычисленной из атомных рефракций, добавляют соответствующий инкремент на каждую кратную связь. Для ацетиленовой связи этот инкремент больше, чем для этиленовой [1].

Разницу между экспериментально найденными и вычисленными по атомным рефракциям значениям молекулярной рефракции называют молекулярной экзальтацией, или инкрементом молекулярной рефракции. Она является признаком отсутствия или наличия сопряжения в изучаемом соединении [1].

Изучение молекулярной рефракции большого числа фосфорорганических соединений показало, что атомная рефракция фосфора ARp подвержена структурным изменениям и, что в расчетах MRD ФОС (фосфоорганических соединений) приходится вводить многочисленные инкременты, и на-

блюдается многообразие значений ARp [1, стр. 337-392].

Найдено, что в производных фосфористой и фосфорной кислот, а также в их фосфонистых, фосфоновых и фосфиновых аналогов замена атома хлора при атоме фосфора на алкоксигруппу, или, наоборот, алкоксигруппы на хлор, не влияет на величину ARp соединений одного типа [1-5]. Но при замене хлора или алкоксигруппы на алкил и фенил или его замещенный аналог, наблюдается инкремент ARp и MRD. Так, если при замене хлора или алкоксигруппы на алкил в ряду фосфитов, инкремент ARp = 0.7 [2-4], то при аналогичной замене в фосфитах на фенил или его заменяющий аналог наблюдаемый инкремент ARp составляет 1.59, ARp = 8.87 [5].

На примере полных эфиров арилфосфонистых кислот установлено [6,7], что при такой замене на арил наблюдается инкремент и рефракция связи C-P. В отличие от P- $C_{алкил}$ -P он равен 3.71 [9], рефракция связи $C_{фенил}$ -PIII = 4.90 [6], а у замещенных производных в фенильном ядре рефракция связи $C_{арил}$ -PIII = 4.67 [7].

Оказалось, что при замене алкильной группы в диалкиловых эфирах алкилфосфоновых на водород наблюдается инкремент ARp = 0.23 [10].

В соответствии с этим инкремент ARp в диалкилфосфитах равен $4.27 + 0.23 = 4.5$ [10,11].

В работе [10] определены значения ARp для моноалкиловых эфиров фенил- и полифосфонистой кислот: ARp для $C_6H_5(H)P(O)OR$ равна 5.6; а в $p-CH_3C_6H_4(H)P(O)OR$ - 6.1.

Большой инкремент значений ARp и рефракций связи C-PIII при переходе от алкильных производных к арильным без сомнения указывает на наличие сопряжения между π -электронной системой ароматического ядра и свободной парой электронов трёхвалентного фосфора. Увеличение инкремента при введении в фенильное ядро заместителя служит дополнительным подтверждением этого заключения [7].

Исследование влияния фенила, необремененного различными заместителями, на рефракцию связи алкил-фосфор в производных фенилфосфоновой, фенилалкил-, фенилвинил- и дифенилфосфиновой кислот показывает [12], что в этих соединениях со-

пряжение между фосфорильной группой и фенильным ядром слабое. Оно фактически не проявляется на рефракции связи C-P. Значения рефракции связи $S_{\text{фенил}}^{\text{PIV}}$ равно 3.72 и не отличается от рефракции связи $S_{\text{алкил}}^{\text{PIV}}$, равной 3.71 [9].

Слабыми были признаки сопряжения между фенильным ядром и фосфорильной группой [10] и в моноалкиновых эфирах фенилфосфонистой кислоты вида $\text{C}_6\text{H}_5(\text{H})\text{P}(\text{O})\text{OR}$. Для этих соединений рефракция связи $S_{\text{фенил}}^{\text{PIV}}$ составила для: $\text{R}-\text{CH}_3=3.78$; $\text{C}_2\text{H}_5=3.88$; $\text{н}-\text{C}_3\text{H}_7=3.985$; $\text{изо}-\text{C}_3\text{H}_7=3.951$, $\text{C}_3\text{H}_5=3.91$ и $\text{н}-\text{C}_6\text{H}_{13}=3.45$, среднее значение рефракции связи $S_{\text{фенил}}^{\text{PIV}}$ равно 3.853, мало отличается от значения рефракции связи $S_{\text{алкил}}^{\text{PIV}}=3.71$

У моноалкиловых эфиров п-толилфосфонистой кислоты вида $\text{н}-\text{CH}_3\text{C}_6(\text{H})(\text{H})\text{P}(\text{O})\text{OR}$ значения рефракции связи Столил-PIV составило для R : $\text{C}_2\text{H}_5=4.33$; $\text{н}-\text{C}_3\text{H}_7=4.302$; $\text{изо}-\text{C}_3\text{H}_7=4.396$; $\text{н}-\text{C}_4\text{H}_9=4.364$; $\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9=4.414$, $\text{н}-\text{C}_6\text{H}_{13}=4.20$; $\text{н}-\text{C}_7\text{H}_{15}=4.227$ и $\text{н}-\text{C}_8\text{H}_{17}=4.212$. Среднее значение рефракции связи $S_{\text{толил}}^{\text{PIV}}=4.297$. Эти результаты указывают на возможность сопряжения между ароматическим ядром и фосфорильной группой при удлинении цепи сопряжения.

В настоящей работе мы изучали рефракцию связи $S_{\text{арил}}^{\text{PIV}}$ ряда хлорангидридов и эфиров арилфосфоновых и арилалкилфосфиновых кислот.

Молекулярную рефракцию определяли по формуле Г.Лоренца и Л.Лоренца исходя из показателей преломления для линии натрия и удельных весов соединений [1].

Для вычисления рефракции связи Сарил - PIV использовали значения рефракций связей, опубли-

кованные в работах [1,9,13]. По данным [1 стр. 341] значения рефракций связей составили: $\text{C}-\text{H} = 1.676$; $\text{C}-\text{C} = 1.296$; $\text{C}=\text{C} = 4.17$, $\text{C}-\text{O}_{\text{эф}} = 1.54$; $\text{C}-\text{O}_{\text{ацетальная}} = 1.46$ для эфиров вида $-\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$, $\text{C}-\text{Cl} = 6.51$, $\text{C}-\text{Br} = 2.39$. По данным [9] и [13] связь $\text{P}-\text{O}_{\text{эф}} = 3.22$; $\text{P}-\text{C}_{\text{алкил}}=3.71$; $\text{P}-\text{Cl}=8.856$; $\text{P}-\text{H}=4.01$ и $\text{P}=\text{O}=-1.032$.

Рефракцию связи $S_{\text{арил}}^{\text{PIV}}$ определяли по разнице между экспериментально найденными значениями MRD и суммой рефракций связи элементов, входящих в состав фосфорного соединения, без учета искомой рефракции связи $S_{\text{арил}}^{\text{PIV}}$. Расчеты проводили до 3 знака после запятой. Полученные результаты округляли.

В качестве примера рассмотрим определение рефракции связи $S_{\text{арил}}^{\text{PIV}}$ для этилового эфира п-толилфосфонистой кислоты $\text{н}-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{H})\text{P}(\text{O})\text{OR}$, у которого $\text{MRD} = 51.142$ [10], определена по молекулярному весу, $n_{20D} = 1.5210$ и $d_{204} = 1.0966$. Рефракции связей: $5\text{C}-\text{C} = 5 \cdot 1.296 = 6.48$, $3\text{C}=\text{C} = 12.51$, $1-\text{P}-\text{H} = 4.01$, $1\text{PO}_{\text{эф}}=3.22$, $1-\text{CO}_{\text{эф}}=1.54$; $12\text{C}-\text{H} = 20.112$; $1\text{P}=\text{O} = 1.032$, сумма = 46.84. Отсюда значение рефракции связи $S_{\text{арил}}^{\text{PIV}}$ равно $51.142 - 46.84 = 4.302$

Аналогично определяли значения $S_{\text{арил}}^{\text{PIV}}$ для изученных в этой работе соединений. При этом были использованы опубликованные значения MR. При возникновении сомнений повторяли расчеты MR D.

Значения рефракций связей $S_{\text{арил}}^{\text{PIV}}$, изученных соединений приведены в таблице 1. В таблице 2 приведены соединения, не вошедшие в опубликованные работы, по материалу статьи [19].

Таблица 1 - Рефракция связи $S_{\text{арил}}^{\text{PIV}}$ в производных арилфосфоновых и арилалкилфосфиновых кислот формул I-IV: п-XC₆H₄P(O)Cl₂-I; п-XC₆H₄P(O)(OR)₂-II; п-XC₆H₄(R)P(O)OR-III и п-XC₆H₄(C₂H₅)P(O)OR-IV

№ п/п	Формулы	X	R	MR _D	Сумма р.с. элементов	р.с. $S_{\text{арил}}^{\text{PIV}}$	Литература
1	2	3	4	5	6	7	8
1	I	CH ₃	-	50.181	46.106	4.075	[8]
2	I	C ₂ H ₅	-	55.048	50.754	4.294	[14]
3	I	Br	-	53.787	49.172	4.615	[19]
4	II	CH ₃	CH ₃	51.78	47.81	3.970	[8]
5	II	CH ₃	C ₂ H ₅	61.273	57.108	4.167	[8]
6	II	CH ₃	изо-C ₃ H ₇	70.588	66.402	4.186	[8]
7	II	CH ₃	н-C ₃ H ₇	70.480	66.402	4.078	[8]
8	II	CH ₃	н-C ₄ H ₉	79.792	75.698	4.094	[8]
9	II	CH ₃	н-C ₅ H ₁₁	89.120	84.994	4.126	[8]
10	II	CH ₃	C ₃ H ₅	69.508	65.446	4.062	[15]
11	II	CH ₃	C ₄ H ₇	78.921	77.744	4.177	[15]
CH ₂ =C(CH ₃)-CH ₂ (металлил)							
12	II	изо-C ₃ H ₇	н-C ₃ H ₇	80.182	75.698	4.484	[16]
13	II	Br	C ₂ H ₅	64.595	60.172	4.423	[8]
14	II	Br	н-C ₄ H ₇	82.735	78.764	3.971	[19]
15	II	Cl	CH ₃	52.038	47.996	4.042	[8]
16	II	Cl	C ₂ H ₅	61.653	57.292	4.363	[8]
17	II	Cl	C ₃ H ₅	70.047	65.632	4.415	[19]
18	II	Cl	н-C ₃ H ₇	70.882	65.588	4.294	[8]
19	II	Cl	н-C ₃ H ₉	80.080	75.884	4.196	[8]
20	II	Cl	C ₄ H ₇	79.351	74.928	4.428	[15]

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
CH ₂ =C(CH ₃)-CH ₂ (металлил)							
21	II	Cl	n-C ₅ H ₁₁	89.408	85.180	4.228	[8]
22	II	CH ₃ O	C ₂ H ₅	63.351	58.590	4.461	[18]
23	II	CH ₃ O	n-C ₄ H ₉	81.511	77.432	4.179	[18]
24	II	CH ₃ O	n-C ₈ H ₁₇	118.760	114.660	4.094	[18]
25	II	CH ₃ OC(0)	CH ₃	58.451	54.254	4.197	[16]
26	III	Br	ClCH ₂ CH ₂	73.325	68.950	4.375	[17]
27	III	CH ₃	ClCH ₂ CH ₂	70.159	65.884	4.268	[17]
28	III	CH ₃	CH ₃	55.571	51.568	4.003	[19]
29	III IV	CH ₃	C ₂ H ₅	60.334	56.216	4.118	[20]
30	III IV	CH ₃	n-C ₃ H ₇	64.974	60.864	4.110	[19]
31	IV	CH ₃	n-C ₄ H ₉	69.521	65.512	4.009	[23]
32	IV	Cl	C ₆ H ₅	75.598	71.754	4.513	[19]
33	IV	Cl	CH ₃	56.267	51.754	4.513	[19]
34	III, IV	Cl	C ₂ H ₅	60.660	56.402	4.258	[23]
35	IV	Cl	n-C ₃ H ₇	65.028	61.050	3.978	[23]
36	IV	Cl	n-C ₄ H ₉	69.763	65.598	4.165	[23]
37	IV	Cl	n-C ₅ H ₁₁	74.292	70.346	3.945	[23]

Как видно из данных таблицы 1, значения рефракции связи C_{арил}-P^{IV} в производных арилфосфоновых и арилэтилфосфиновых кислот, являющихся замещенными в фенильном ядре аналогами фенилфосфоновой и фенилалкилфосфиновых кислот, значительно больше значений рефракции связи C_{фенил}-P^{IV} у незамещенных в ядре производных [12].

Влияние введения заместителя в фенильное ядро на рефракцию связи C_{фенил}-P^{IV} при введении алкила (метил-, этил- и изопропил) видно на примерах соединений (№№ 1,2,4-12,27-32). Среднее значение рефракции связи C_{арил}-P^{IV} для этих соединений равно 4.329.

Но если принять во внимание рассмотренное нами значение рефракции связи C_{толил}-P^{IV} для моноалкиловых эфиров п-толилфосфонистой кислоты, равную 4.297, то среднее значение рефракции связи C_{арил}-P^{IV} для алкилзамещенных производных арилфосфоновых, арилалкилфосфиновых кислот будет иметь значение (4.329+4.297)/2= 4.313.

Разницу между рефракцией связи C_{арил}-P^{IV} и рефракцией связи C_{фенил}-P^{IV}, равную 4.313 – 3.71 = 0.603, можно принять за инкремент замещения водорода в фенильном ядре на алкил.

Влияние замещения водорода в фенильном ядре на хлор или бром видно на примерах №№ 3, 13-21, 26, 33-37. Среднее значение рефракцией связи C_{арил}-P^{IV} для галогенозамещенных производных арилфосфоновых и арилалкилфосфиновых кислот равно 4.216.

Значения рефракции связи C_{арил}-P^{IV} для метокси- и карбометокси- замещенных (№№ 22-25) равны 4.22.

Суммируя полученные результаты можно сделать вывод, что при замещении водорода в фенильном ядре на алкил – галоген, алкокси- и карбоалкоксигруппы среднее значение рефракции связи C_{арил}-P^{IV} равно (4.329+4.216+4.22)/3 = 4.255, с учетом данных для моноалкиловых эфиров и толилфосфонистой кислоты [10] (4.297+4.255)/2 = 4.244.

Таблица 2 - Список неопубликованных соединений

№ по табл. 1	Ф о р м у л а	X	R	Ме-тод-син-теза	В ы х о д, %	Н а й д е н о, %*P	Формула	В ы ч и с л е н о, % P
3	I	Br	-	[21]	46.6	11.52	C ₆ H ₄ BrCl ₂ OP	11.31
14	II	Br	C ₄ H ₉	[25]	65	8.43	C ₁₄ H ₂₂ BrO ₃ P	8.87
17	II	Cl	C ₂ H ₅		43	11.22	C ₁₂ H ₁₄ ClO ₃ P	11.36
28	III	CH ₃	CH ₃		50	15.23	C ₁₀ H ₁₅ O ₂ P	15.60
33	IV	Cl	CH ₃	23	37.2	13.85	C ₉ H ₁₂ ClO ₂ P	14.17

*- среднее из двух определений

Диаллиловый эфир п-хлорфенилфосфоновой кислоты (№17 в табл. 1) получали по разработанному нами способу [22].

К раствору 10 г. (0.04 г-моль) диаллилового эфира п-хлорфенилфосфонистой кислоты в 10 г. (0.11 г-моль) аллилового спирта медленно при перемешивании добавляют по каплям 15 мл. четыреххлористого углерода. По завершению экзотермической реакции смесь кипятят с обратным холодильником 4 часа, упаривают и перегоняют при

пониженном давлении. Выделено 4.5 г. (46.6%) диаллилового эфира п-хлорфенилфосфонистой кислоты (табл. 2. № 17 в табл. 1).

Таблица 3 - Свойства неопубликованных соединений

№ по табл. 1	Формула		Т кипения		$\square_D^{20}$	d_4^{20}
			°C	мм. рт. ст.		
3	I	$C_6H_4BrCl_2OP$	158.5	12	1.5991	1.7400
14	II	$C_{14}H_{22}BrO_3P$	209.5-211	15	1.5146	1.2720
17	II	$C_{12}H_{14}ClO_3P$	118.5	14	1.5277	1.1981
28	III	$C_{10}H_{15}O_2P$	152.5-153.5	12	1.5248	1.0920
33	IV	$C_9H_{12}ClO_2P$	93-94.5	0.15	1.5400	1.2191

Аналогично окисляют ди-п-бутиловый эфир 4-бромфенилфосфонистой кислоты обработкой смесью бутилового спирта и четыреххлористого углерода (№14 в табл. 1).

При окислении смесью метанола и четыреххлористого углерода метилового эфира полиэтилфосфиновой кислоты получают метиловый эфир п-толилэтилфосфиновой кислоты (Табл. 1 № 33) $CH_3C_6H_4(C_2H_5)P(O)OCH_3$.

Обработка смесью метанола и четыреххлористого углерода этилового эфира 4-хлорфенилэтилфосфинистой кислоты приводит к метиловому эфиру 4-хлорфенилэтилфосфиновой кислоты (№ 33).

Выводы

Изучение изменения рефракции связи Сарил- P^{IV} производных ряда арилфосфоновых и арилалкилфосфиновых кислот позволило установить: рефракция связи Сарил- P^{IV} составляет 4.244; разницу между рефракциями Сарил- P^{IV} и Сфенил- P^{IV} , равную 0.434, можно принять за инкремент связи Сфенил- P^{IV} при замещении водорода в фенильном ядре на алкил- или галоген, алкокси- и карбоалкокси-группы.

Литература

[1] Б.В.Иоффе. Рефрактометрические методы химии/Химия. Ленинградское отделение, 1974 – 400 с.
[2] М.И.Кабачник. Фосфорорганические соединения. Об атомной рефракции фосфора в эфирах и хлорангидридах

кислот фосфора // Известия АН СССР, ОХН, 1948 - №2, 211-219 с.
[3] А.И. Разумов, О.Л. Мухачева. Исследования в ряду алкилфосфонистых и диалкилфосфинистых кислот // Жур. ОХ, 1956 – Т.26, №5, С. 1436-1440.
[4] А.И. Разумов, Н.Г. Забусова. Исследования в ряду фосфинистых и фосфиновых кислот. XV Атомная рефракция фосфора в окисях фосфинов // Жур. ОХ, 1962 – Т.32, №8, С. 2691-2693.
[5] Г.Х. Камай, Ф.М. Харрасова. Об атомной рефракции фосфора в хлорангидридах и алкильных эфирах арилфосфонистых кислот // Жур. ОХ, 1963 – Т.33, №12, С. 3842-3846.
[6] Ф.М. Харрасова, Г.Х. Камай. О рефракции атома фосфора и рефракции связи Сфенил- P^{III} в производных фенил-, фенилалкил- и дифенилфосфинистых кислот // ЖОХ, 1968 – Т.38, №2, 359-363 с.
[7] Ф.М. Харрасова, Г.Х. Камай. О рефракции атома фосфора и рефракции связи Сарил- P^{III} в производных арил-, арилалкил- и диарилфосфинистых кислот // ЖОХ, 1968 – Т.38, №3, 617-621 с.
[8] Ф.М. Харрасова, Г.Х. Камай, Т.И. Матвеева. О рефракции атома фосфора в эфирах фосфоновых кислот // ЖОХ, 1968 – Т.38, №6, 1262-1267 с.
[9] A.A. Foxton, I.H. Jeffery, A.I. Vogel. Physical properties and chemical constitution of some organophosphorus compounds // J.Chem.Soc, 1966 – No. 3, p. 249-253
[10] А.Н. Пудовик, М.А. Пудовик. Атомная рефракция фосфора в эфирах арилфосфонистых и алкиларилфосфиновых кислот // ЖОХ, 1966 – Т.36, №8, 1467-1470 с.
[11] А.Е. Арбузов, А.А. Иванов. Об атомной рефракции атома фосфора в некоторых органических фосфоросодержащих соединениях // ЖРФХО, Хим.часть, 1915 – Т.47, 2015 с.
[12] П.А. Гуревич. О рефракции связи Сфенил- P^{IV} в производных фенилфосфоновой, фенилалкил-, фенилвинил- и дифенилфосфиновой кислот //
[13] R. Sayre. The extension of bond and molar refraction, concept to liquid organic phosphorus compounds // J.Amer.Chem.Soc, 1958 – V.80, No.20, p. 5438-5440
[14] М.И. Кабачник, Е.Н. Цветков. Дихлорангидриды п-стирилфосфонистой и п-стирилфосфоновой кислот // Изв. АН СССР, ОХН, 1951 - №10, 1895-1897 с.
[15] A.D.F. Toy. Allyl esters of phosphonic acids. I. Preparation and polymerization of allyl and methallyl esters of some arylphosphonic acids // J.Amer.Chem.Soc, 1948 – V.70, No.1, p. 186-188
[16] Ф.М. Харрасова, Г.И. Рахимова, Т.В. Зыкова, Р.А. Салахутдинов. Данные ЯМР ^{31}P спектроскопии хлорангидридов и эфиров некоторых арилфосфоновых кислот // ЖОХ, 1973 – Т.43, №12, С. 2642-2644.
[17] Ф.М. Харрасова, Г.И. Рахимова, Т.В. Зыкова, Р.А. Салахутдинов. Действие четыреххлористого углерода и хлорала на $\square$ -хлорэтиловые эфиры некоторых арилфосфонистых кислот // ЖОХ, 1973 – Т.43, №9, 1930-1934 с.
[18] Юань Чэнь, Е. ВэйЧжэнь, Бмин-Цзюань и др. Исследование фосфорорганических соединений. I. Диалкиловые эфиры п-замещенных фенил- и бензилфосфоновых кислот. ХуасноэСюэбао. ActaChim.Sinica, 1964 – V.30, No.5, p.458 // РЖХим., 1965 – 21
[19] Данные, не вошедшие в опубликованный материал (см. табл. 2)
[20] Ф.М. Харрасова, В.Д. Ефимова, Р.А. Салахутдинов, Т.В. Зыкова. Действие четыреххлористого углерода и хлорала на алкильные эфиры некоторых арилалкилфосфинистых кислот // ЖОХ, 1976 – Т.46, №10, С. 2237-2242 с.
[21] Е.Л. Тефтер. Фосфорорганические мономеры и полимеры // Изв. АН СССР, М., 1960 – 288 с.

[22] Ф.М. Харрасова, Р.Д. Шафигуллина, Т.В. Зыкова, Р.А. Салахутдинов. Способ получения алкиловых эфиров арилалкилфосфиновых кислот// А.с. СССР №499269, кл. C07F9/32 // Бюллетень изобретений, 1976 – №2

[23] Ф.М. Харрасова, В.Д. Ефимова, Л.С. Серова, Р.А. Салахутдинов, Ф.Ф. Фатыхов, З.А. Кельбедин. Способ получения алкиловых эфиров арилэтилфосфиновых кислот// А.с. СССР №536190, кл. C07F9/46 // Бюллетень изобретений, 1976 – №4

© **П. А. Гуревич** – д-р хим. наук, проф. каф. органической химии КНИТУ, petr_gurevich@mail.ru; **Ф. М. Харрасова** – канд. хим. н., с.н.с. каф. ТООНС; КХТИ-КГТУ, пенсионер; **Г. И. Рахимова** – асп.т каф. ТООНС КХТИ; пенсионер; **Б. П. Струнин** – д-р техн. наук, проф. каф. ОПП КНИТУ; **Д. Б. Багаутдинова** – к.х.н., доц. каф. ОХ КНИТУ; **Г. В. Андреева** – ст. препод. каф. ХТОСА КНИТУ.

© **P. A. Gurevich** - Doctor of Chemistry Sciences, professor of the OX Department KNRTU, petr_gurevich@mail.ru; **F. M. Harrasova** - Ph.D., Senior Research Fellow Department TOONS KCTI-KSTU; **G. I. Rahimova** - Graduate student of the Department TOONS KCTI, pensioner; **B. P. Strunin** - Doctor of Technical Sciences., Professor of PPOs KNRTU; **D. B. Bagautdinova** - PhD in Chemistry., Assistant professor of OX KNRTU; **G. V. Andreev** - Senior lecturer HTOSA KNRTU.