

Фосфор: свойства и применение

© Миндубаев*⁺ Антон Зуфарович и Яхваров* Дмитрий Григорьевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН. Ул. Арбузова, 8. г. Казань, 420088.

E-mail: mindubaev@iopc.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: фосфор, белый фосфор, производство, свойства, применение, химическая промышленность, сырье, продукты, перспективы.

Аннотация

В представленном обзоре кратко представлена история изучения белого фосфора, а также обширнейшая сфера его применения. Конечно, белый фосфор нельзя рассматривать отдельно от элемента фосфора, аллотропной модификацией которого он является, поэтому элементу тоже уделено значительное внимание. Высочайшая опасность белого фосфора в обращении вызывает вполне справедливые и обоснованные сомнения в необходимости его промышленного производства и использования. Анализируя развитие научного интереса и практического спроса на белый фосфор с момента его открытия в XVII веке и по наше время, авторы пришли к выводу, что его производство не будет прекращено в ближайшем будущем, а, скорее всего, вообще никогда. Следовательно, изучение химии, токсикологии и методов обезвреживания этого вещества не теряют актуальность.

Содержание

1. История изучения фосфора
2. Химические свойства фосфора и применение его соединений

Введение

Занимаясь исследованием биodeградации белого фосфора, нам иногда доводится слышать скептическое отношение к нашей работе, объясняемое отсутствием спроса на мировом рынке на сам объект исследований – белый фосфор. Чаще всего скептики ссылаются на отсутствие производства белого фосфора в России. На это можно вполне резонно возразить, что в Советском Союзе фосфор производили, в Казахстане его производство сохранилось и не является убыточным. Напротив, ТОО Казфосфат продает свою продукцию в страны Евросоюза, демпирует цены и разоряет местных производителей, о чем будет сказано ниже. А в современной России, к сожалению, не производится множество жизненно важных предметов, то есть сам по себе факт отсутствия производства не является аргументом. Иногда скепсис проникает глубже, и акцентирует внимание на падение мирового производства белого фосфора. Дескать, главной сферой применения белого фосфора было производство пестицидов. В наше время фосфорорганические пестициды морально устарели, и прекращение их производства в ближайшее время приведет и к прекращению производства белого фосфора. На наш взгляд, этот вывод концептуально неверен. Белый фосфор – доступное сырье, его сравнительно легко производить крупномасштабно методами, открытыми еще в XVIII столетии. Доступность белого фосфора сама по себе делает его важным сырьем, даже при всех издержках, связанных с опасностью обращения с этим веществом. В конце концов, многие вещества горят лучше, чем нефть, но именно нефть стала топливом, потому что ее залежи велики. Так же и с фосфором. Отказ от пестицидов только откроет новые сферы применения этого вещества, тем более, что его химия очень богата и ведет к целому спектру разнообразных продуктов. Во всяком случае, интерес к белому фосфору не ослабевает без малого четырехста лет, буквально с момента его открытия. Это о многом говорит. Давайте разберем подробнее историю изучения элемента фосфора, его свойства и сферы применения в прошлом, настоящем и ближайшем будущем. И на основании этого анализа сделаем вывод о перспективах работ с белым фосфором в дальнейшем.

1. История изучения фосфора

История любого научного открытия полна драматизма и захватывающе интересна. Фосфор не исключение, тем более, что следует учитывать колоссальную роль этого элемента в существовании биосферы и человека.

Как был открыт фосфор? Точно назвать имя первооткрывателя нельзя. В учебниках химии приводят упоминание библейских чудес про светящуюся надпись на стене, явившуюся царю Валтасару, Благодатный Огонь и про самовозгорающиеся свечи в молитвах, объясняя их химией фосфора [1]. Но в описываемые Библией времена фосфор, по-видимому, еще не был известен, хотя первичные знания по химии уже накапливались. А первое документальное свидетельство, связанное с фосфором, относится к XII веку [2]. Арабский алхимик Алхид Бехир прокаливал без доступа воздуха (в наше время это действие называется «пиролиз») выпаренную досуха мочу. Неизвестно, какого результата он добивался, но результат этот точно стал неожиданным. Алхимик обратил внимание на то, что прокаленный остаток, остыв, покрылся воскообразной массой, светящейся в темноте. Автор открытия назвал его в духе своего времени «драгоценный карбункул». Этому явлению Бехир посвятил подробный трактат, фрагменты которого хранятся в Национальной библиотеке Франции (Париж). Однако на его открытие не обращали внимания долгие пять сотен лет. По всей видимости, общество того времени просто не могло найти открытию практического применения.



Рис. 1. Джозеф Райт. Алхимик, открывающий фосфор. 1771. Художественная галерея Дерби, Великобритания (изображение с сайта <http://ru.wikipedia.org>)

Во второй (и окончательный) раз фосфор был открыт гамбургским купцом, авантюристом и алхимиком Хённигом Брандом (1630-1710 гг) в 1669 году (рис. 1) [3]. Неизвестно, был ли знаком Бранд с трудами Бехира, или совершил свое открытие независимо, но методику выбрал ту же самую. Бранд собрал в бочки целую тонну мочи из солдатской казармы, выпарил ее досуха, после чего длительное время прокаливал сухой остаток без доступа воздуха. Будучи предприимчивым человеком, Бранд сразу догадался, какую выгоду сулит ему открытие вещества, светящегося в темноте и горящего ослепительным пламенем, с выделением клубов густого белого дыма. Алхимик дал ему звучное название «фосфор», что в переводе с модного в тот век древнегреческого языка означает «несущий свет». После этого он стал организовывать платные массовые зрелища с фосфором, собирающие толпы зрителей. Позже, наладив производство, Бранд начал продавать фосфор по ценам, превосходящим цену золота. Разумеется, технологию получения фосфора он держал в строжайшем секрете: в лабораторию Бранда не могли войти посторонние. Так разорившийся купец стал богатым человеком. Впрочем, науке предпринимательская активность Бранда принесла только вред: из-за дороговизны фосфор был недоступен ученым, и научное исследование этого вещества началось лишь спустя несколько десятилетий после открытия. Однако, для нас важнее

другое: начиная с XVII века и по наши дни, фосфор является коммерчески востребованным продуктом, хотя сферы его применения меняются.

Конкуренты не уставали охотиться за секретом «спецэффектов» алхимика. Ими был открыт целый ряд «фосфоров» – светящихся веществ, однако природа их свечения была совсем другая, и менее эффектная. Примером может служить «болонский фосфор» – сульфид бария, излучающий красный свет после того, как на него падает солнечный свет. Позже хитростью и дипломатией тайна приготовления фосфора стала открыта.

Чем больше людей узнавало способ получения фосфора, тем быстрее падали на него цены, и к началу XVIII столетия эффектные опыты с ним уже ставились перед студентами

многих университетов Европы. В 1680 году Роберт Бойль получил фосфор независимо от Бранда («фосфор Бойля»). В 1715 году фосфор был выделен из мозговой ткани. Это стало основанием для крылатой фразы «без фосфора нет мысли». В 1769 году шведские химики Юхан Ган и Карл Шееле обнаружили фосфор в костях, и создали метод его получения, в общих чертах сохранившийся до сих пор – пиролизом смеси костной муки, песка и угля.

Наконец, в 70-е годы XVIII Антуан Лоран Лавуазье определил, что фосфор – простое вещество. Так был открыт новый химический элемент. Им же был предложен символ элемента «Р», от первой буквы слова “phosphorus”. С этого момента интерес к фосфору заметно возрос. Позднее, в 1788 году, Мартин Клапрот установил присутствие фосфора в минерале апатите. Важнейшее открытие было совершено в 1799 году в Англии: А. Дондональд установил необходимость фосфорной подкормки для нормального роста растений. Спустя сорок лет, в 1839 году, англичанами же был получен суперфосфат. Появление фосфорных удобрений произвело революцию в сельском хозяйстве.

В XIX веке чрезвычайно токсичный фосфор стал излюбленным пестицидом: им травили мышей, крыс, тараканов [4]. Фосфор добавляли в тесто, которое служило приманкой. Нередко «фосфорное тесто» случайно съела домашняя птица, при последующем поедании мяса которой случались тяжелые отравления. Высочайшая токсичность фосфора, кстати, делает неправдоподобным рассказ Конан Дойла «Собака Баскервиль», в котором собаке ее преступные хозяева смазывали морду фосфором для пущего устрашения: в реальности после такой процедуры животное бы моментально погибло [5].

Естественно, не осталась без внимания горючесть фосфора. В начале XIX века еще не существовало удобных способов получения огня. Огонь получали трением (способ претерпел мало изменений с палеолита), либо применяя очень дорогие составы (например, платиновый катализатор в огниве Дёберейнера). Между тем, температура воспламенения фосфора составляет всего 34 °С (температура человеческого тела!). Путем нанесения фосфорной массы на кончик деревянной палочки была получена первая спичка. Спичка была изобретена независимо несколькими людьми, официальным изобретателем считается Якоб Каммерер, запатентовавший свое изобретение в 1832 году. Изобретение спички, безусловно, является одним из величайших достижений цивилизации.

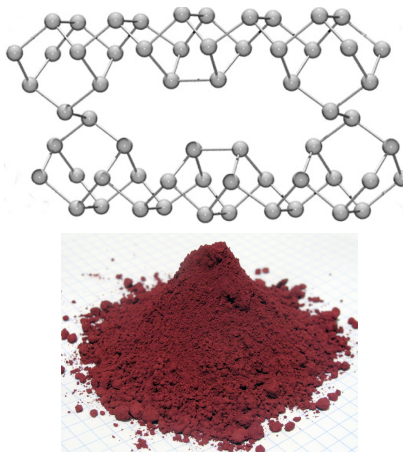
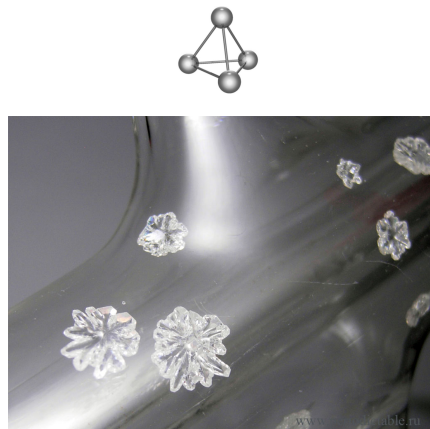
В России первая спичечная фабрика заработала в 1837 году, а спустя 10 лет производство спичек стало кустарным промыслом – настолько этот товар стал популярен [3].

Но у фосфорных спичек был ряд серьезнейших недостатков. Во-первых, фосфор чрезвычайно ядовит. Рабочих со спичечных фабрик называли «глиняными людьми» из-за присущей им хрупкости костей и частых переломов [4]. Позже было установлено, что ЛД₅₀ фосфора для мышей составляет всего 11.5 мг/кг живого веса при пероральном введении. Надкусывание спичечных головок стало излюбленным приемом самоубийц. Во-вторых, фосфорная головка загоралась при трении о любую поверхность, иногда со взрывом. То есть, спички были пожаро- и травмоопасными. Хранение и перевозка больших партий спичек в XIX столетии была одной из опаснейших профессий. Нередко из-за них выгорали целые села. Следовало что-то предпринимать, и изобретатели начали придумывать замену фосфору.

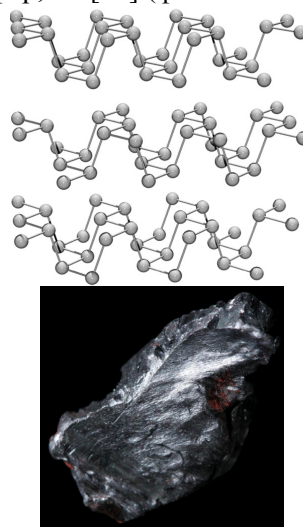
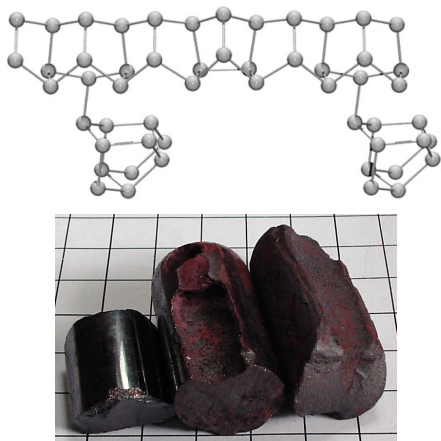
Выход был найден. В 1848 году австрийский химик Антон Шрёггер (1802-1873), нагревая фосфор без доступа воздуха, в атмосфере углекислого газа, до 250 °С, получил его новую аллотропную модификацию – красный фосфор. Известная ранее модификация получила при этом название «белый фосфор» (рис. 2). Красный фосфор оказался более стабильным, удобным в хранении, а главное, на три порядка менее токсичным. Загорался он не при малейшем воздействии, а только при трении о поверхность, содержащую сильный окислитель, например, бертолетову соль (хлорат калия). Менее чем через десять лет после этого фундаментального открытия, в 1855 году, в Швеции началось промышленное производство «безопасных» спичек. Головка современной спички состоит из серы (иногда заменяемой сульфидом фосфора или сурьмы) и бертолетовой соли. Загорается спичка при трении о массу, нанесенную на спичечный коробок и содержащую красный фосфор.

Достаточно сказать, что современное мировое производство спичек составляет около 30 миллиардов коробков в год. Даже если бы фосфор не находил других областей применения, одно это сделало бы его крупнотоннажным промышленным продуктом.

Несколько позже, в 1865 году, немецкий электрохимик Иоганн Вильгельм Гитторф (1824-1914) открыл фиолетовый фосфор, названный в его честь «фосфор Гитторфа» (рис. 2).

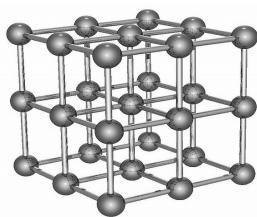
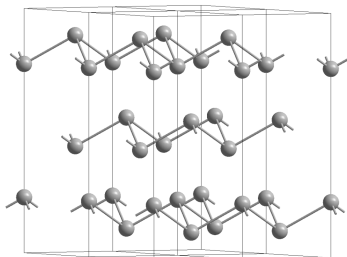


Белый фосфор (фото с сайта www.periodictable.ru) Красный фосфор, по [10] (фото с сайта fosfor.ucoz.ru)



Фосфор Гитторфа, по [10] (фото с сайта www.periodictable.ru)

Черный фосфор, по [10] (фото с сайта baker.mcs.schoolinsites.com)



Металлический фосфор V

Металлический фосфор VI

Серый металлический мышьяк – ближайший аналог металлического фосфора (фото с сайта www.shmoor.com)

Рис. 2. Структуры аллотропных модификаций фосфора

В 1914 году американский физик Перси Уильямс Бриджмен (1882-1961 гг), нагревая белый фосфор до 200 °С при давлении 20000 атмосфер, получил черный фосфор (рис. 2). Эта модификация абсолютно нетоксична, еще более инертна, чем красный фосфор, и фактически негорюча. Только при нагревании до 600 °С черный фосфор превращается сначала в красный, а затем в белый. Уже в наши дни из черного фосфора получен полупроводниковый материал фосфорен, близкий по свойствам к ставшему знаменитым графену [6]. При еще большем давлении образуются две модификации металлического фосфора. При 8.6 ГПа образуется фосфор V плотностью 3.56 г/см³ и ромбоэдрической кристаллической решеткой, как у серого

мышьяка. При 10 ГПа возникает еще более тяжелый фосфор VI, имеющий плотность 3.83 г/см³ и кубическую кристаллическую решетку (рис. 2). Практического применения металлический фосфор не нашел, но имеет большое фундаментальное значение как пример радикальных изменений свойств веществ под давлением.

При 800 °С пары фосфора распадаются на двухатомные молекулы P₂. При резком охлаждении до -200 °С они сублимируются в еще одну, крайне неустойчивую модификацию – коричневый фосфор. Уже при -100 °С коричневый фосфор превращается в смесь белого и красного.

2. Химические свойства фосфора и применение его соединений

По современным представлениям, фосфор – пятнадцатый элемент Периодической таблицы Менделеева. Фосфор относится к третьему периоду таблицы, занимая в ней клетку между кремнием и серой. Таким образом, фосфор – типичный неметалл. В главной подгруппе пятой группы кроме фосфора располагаются азот, мышьяк, сурьма и висмут. В ней он располагается между азотом и мышьяком: с последним фосфор очень похож по свойствам.

Электронная формула атома фосфора $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Сродство к электрону 0.6 эВ, электроотрицательность по Полингу 2.10. Атомный радиус 13.4 Å. Характерные степени окисления: -3 (соответствует фосфиду), -1 (фосфиноксиду), 0 (элементному фосфору), +1 (гипофосфиту), +3 (фосфиту) и +5 (фосфату).

У фосфора один стабильный изотоп, фосфор-31, ядро которого состоит из пятнадцати протонов и шестнадцати нейтронов, обладает магнитными свойствами и обнаруживается методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР ³¹P) [7]. Искусственно получены шесть радиоактивных изотопов. Фосфор-30 стал первым искусственным изотопом вообще. Он был получен супругами Жолио Кюри в 1934 году и имеет период полураспада всего 2.55 минуты.

Фосфор-32 имеет период полураспада 25 дней и широко применяется в биологических исследованиях в качестве радиоактивной метки. Получают этот изотоп облучением красного фосфора быстрыми нейтронами. Содержание фосфора в земной коре составляет 0.08%, по распространенности он занимает тринадцатое место. Но живые организмы интенсивно накапливают фосфор, поэтому, например, в человеческом организме его содержание составляет уже 1.16%. Концентрация в морской воде 0.07 мг/л. В условиях современной Земли (богатая кислородом атмосфера) фосфор не встречается в виде простого вещества.

Основные минералы фосфора – различные виды апатитов и фосфориты, представляющие собой фосфат кальция с примесями (рис. 3). Крупнейшие месторождения фосфорных минералов расположены в Бразилии, Казахстане и Монголии, на севере Скандинавии и на Кольском полуострове. Меньшие запасы разведаны в Подмосковье.

Значительные количества фосфора содержатся в гуано, добываемом в Перу, Чили, островах Индийского и Тихого океанов (для справки, в Республике Науру добыча фосфорсодержащих минералов – единственная статья экономики этого карликового островного государства [8]). Некоторые апатиты голубого, синего и зеленого цветов выглядят настолько эстетично, что применяются в ювелирном деле в качестве полудрагоценных камней (рис. 3).



Рис. 3. Вверху. Апатит – один из важнейших минералов фосфора. Справа – ювелирные изделия с апатитом. Внизу – фосфорит (фото с сайтов gems-vrn.ru, www.lazurit-silver.com, geo.web.ru).

Способ получения фосфора изменился мало со времен Юхана Гана. Конечно, масштабы производства уже не позволяют производить фосфор из биологических тканей – костную муку заменили минералами. Процесс ведется в электрических рудных печах [9].

В настоящее время мировое производство технического белого (желтого) фосфора составляет около 1 миллиона тонн в год. Желтый фосфор является «краеугольным камнем» всей фосфорной химии из-за высокой химической активности и многообразия превращений.

Крупнейшими производителями являются компании *Monsanto* (США), *Clariant* (Швейцария), *Rhodia* (Франция), *Kunming GaoHeng Huagong Chemical Industry Co.* (Китай), *ТОО Казфосфат* (Казахстан) (рис. 4). В настоящее время в Российской Федерации производство белого фосфора отсутствует. Единственное предприятие по производству желтого фосфора в РФ *ОАО Фосфор* (г. Тольятти) обанкротилось в 2002 г. Россия сегодня вынуждена расходовать свой валютный запас на импорт продуктов переработки желтого фосфора. Поэтому, несмотря на чрезвычайную опасность белого и желтого фосфора в обращении, он остается стратегически важным химическим сырьем.



Рис. 4. Производство желтого фосфора на предприятии *ТОО Казфосфат*, г. Тараз, Казахстан (фото с сайта <http://www.kazphosphate.kz>)

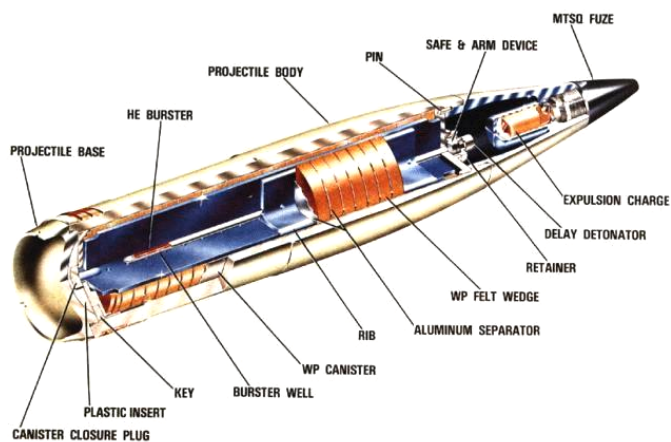
Свойства белого фосфора определяются строением его молекулы. Тетраэдрическая молекула белого фосфора P_4 состоит из трехчленных циклов и в сечении имеет вид равностороннего треугольника с острыми углами. Такие значения углов обычно достигаются сильным искривлением и напряжением межатомных связей. Таким образом, молекулу можно уподобить туго скрученному резиновому жгуту, готовому самопроизвольно и с большой силой распрямиться. Этим объясняется необыкновенная химическая активность белого фосфора и его экстремально высокая теплота сгорания. Белый фосфор самовозгорается уже при температуре человеческого тела, а температура пламени достигает $2500\text{ }^\circ\text{C}$, то есть выше, чем у напалма! Он горит даже в толще воды, при условии подвода к пламени струи кислорода. Кстати, другие трехчленные циклы в химии тоже очень активны – например, циклопропан. Молекулярное строение определяет и физические свойства белого фосфора (мягкая, режущаяся ножом масса, похожая на воск или парафин; имеет низкую плотность, не проводит электрический ток, испаряется при комнатной температуре, распространяя специфический неприятный запах, растворяется в ряде растворителей (в *n*-гептане 8.6 г при $0\text{ }^\circ\text{C}$, 14.9 г/л при $25\text{ }^\circ\text{C}$, 21.6 г/л при $40\text{ }^\circ\text{C}$, в парафине 14.7 г/л при $15\text{ }^\circ\text{C}$, в четыреххлористом углероде 6.4 г при $0\text{ }^\circ\text{C}$, 12.7 г/л при $25\text{ }^\circ\text{C}$, 18.2 г/л при $40\text{ }^\circ\text{C}$, в ацетоне 0.5 г/л при $0\text{ }^\circ\text{C}$, 1.4 г/л при $25\text{ }^\circ\text{C}$, 2.2 г/л при $40\text{ }^\circ\text{C}$, в ледяной уксусной кислоте 1.05 г/л при $15\text{ }^\circ\text{C}$ [11]) и плавится при температуре чуть выше $40\text{ }^\circ\text{C}$). А вот в плоских макромолекулах черного фосфора атомы образуют правильные шестиугольники с тупыми углами, связи между ними не напряжены. Поэтому черный фосфор устойчив к химическим воздействиям и не горит в атмосферном воздухе. Макромолекулы черного фосфора уложены слоями и прочно связаны между собой множеством ван-дер-ваальсовых связей. Подобно графиту, черный фосфор проводит электри-

ческий ток, тверд, хрупок и нелетуч, нерастворим, имеет большую плотность, под давлением плавится только при 1000 °С.

Аллотропные модификации, сходные с белым фосфором, есть и у элементов аналогов. Желтый мышьяк As_4 по физическим (мягкие, прозрачные восковидные кристаллы плотностью 1.97 г/см³, растворимые в сероуглероде) и химическим свойствам очень похож на белый фосфор, но еще менее устойчив: на свету и при легком нагреве очень быстро превращается в устойчивый серый мышьяк. Получают его резким охлаждением паробразного мышьяка жидким воздухом [12]. Желтая сурьма Sb_4 склонна превращаться в более устойчивые модификации даже при отрицательных температурах [13], а тетрамерный висмут Bi_4 известен только в газовой фазе и не получен в виде индивидуального вещества [14].

Высокая химическая активность накладывает особые требования на условия хранения белого фосфора. Его нельзя хранить на воздухе. Белый фосфор хранят в толще воды или в инертной атмосфере, в герметично закрытой толстостенной склянке. Хранят куски (слитки) белого фосфора в форме палочек или цилиндров: будучи мягкими, как пластилин, они легко режутся ножом для приготовления навесок. Совсем недавно коллектив исследователей из Великобритании предложил оригинальный способ хранения и перевозки белого фосфора – в виде соединения включения с замещенным пиридиновым комплексом двухвалентного железа, устойчивого к внешним воздействиям, но разлагающегося с освобождением P_4 в присутствии бензола [15].

Горючесть белого фосфора опосредовала его применение в военных целях, в качестве зажигательного оружия. Еще в XIX веке ирландские сепаратисты готовили на основе белого фосфора зажигательные смеси. В Первую мировую войну фосфором начинялись пули, которыми расстреливали вражеские дирижабли. А в 1916 году на вооружение британских войск были приняты фосфорные гранаты. Во Вторую мировую войну широко применялись фосфорные авиабомбы. Позже фосфорные боеприпасы применялись израильской армией в Ливанских войнах; Вьетнамской Народной армией против Красных кхмеров; боснийскими сербами в Сараево; Соединенными Штатами в Никарагуа, Басре, Фаллудже, Секторе Газа (рис. 5).



Projectile, Smoke, WP, 155mm: M825A1

Рис. 5. Военное применение белого фосфора. Вверху – взрывы фосфорных боеприпасов в Секторе Газа (зима 2008-2009 гг). Внизу – устройство 155 мм зажигательного снаряда с белым фосфором. Материалы с сайтов http://www.magickriver.org/2009_01_11_archive.html и http://www.sunray22b.net/white_phosphorus.htm

В последние дни доносятся печальные сведения о применении фосфорных боеприпасов правительством Украины на Юго-Востоке страны. Применение боеприпасов с белым фосфором вызывает устрашающие пожары. Это, безусловно, оружие массового уничтожения, вполне сравнимое с ядерным. Ожоги, вызванные горящим фосфором, особенно тяжелы, поскольку термический ожог дополняется кислотным (фосфорная кислота – основной продукт горения фосфора). Они с большим трудом поддаются лечению. Горящий фосфор испаряется, и его пары выжигают легкие. Зачастую живые люди в фосфорном пламени сгорают до костей. К тому же, белый фосфор чрезвычайно токсичен и легко накапливается в биологических тканях, вызывая многообразные симптомы отравления [16]. Вдыхание дыма от сгорающего фосфора, в свою очередь, приводит к гиперфосфатемии, сопровождающейся гипокальциемией (избыток фосфата в крови переводит ионы кальция в нерастворимую форму). А падение уровня кальция приводит к нарушению сердечного ритма, вплоть до остановки сердца [17].

Смеси белого фосфора с серой и бертолетовой солью используются в пиротехнике, в частности, в изготовлении петард, хотя раздаются вполне обоснованные возгласы об их запрете – как когда-то запретили спички с белым фосфором [18]. Белый фосфор является самым эффективным дымообразующим агентом – ни одно другое вещество при горении не выделяет такого густого дыма. Также (со времен открытия Брандом!) белый фосфор используется для демонстрации зрелищных, хотя и очень опасных опытов по химии, в основном связанных с горением (нанесение воспламеняющихся надписей, горение под водой, самовоспламенение бумаги и ваты, пропитанной раствором белого фосфора, «фосфорная луна»). Для изготовления боеприпасов, зажигательных и дымообразующих смесей применяют так называемый пластифицированный фосфор – смесь белого фосфора с вязким раствором каучука, более устойчивую при хранении. Сжигание белого фосфора в кислороде – единственный способ получения фосфорного ангидрида – ценного продукта химической промышленности [7]. Фосфорный ангидрид P_4O_{10} , представляющий собой похожую на снег белую хлопьевидную массу, является сильнейшим водоотнимающим агентом: применяется как осушитель и в химическом синтезе, для реакций дегидратации и конденсации. Продуктом бурной экзотермической реакции ангидрида с водой является высокочистая («термическая») фосфорная кислота H_3PO_4 [19]. Растворяя в ней фосфорные минералы, получают техническую фосфорную кислоту, а также самое эффективное фосфорное удобрение – двойной суперфосфат. Другие фосфорные удобрения (суперфосфат, аммофос, диаммофос, нитроаммофоска, фосфат калия, преципитат) также получают нейтрализацией фосфорной кислоты аммиаком, известью или поташом. Применяется фосфорная кислота и в пищевой промышленности (пищевая добавка E 338) для регуляции кислотности газированных напитков [20]. Также она является преобразователем ржавчины, защищая от коррозии железо и его сплавы: в присутствии фосфорной кислоты рыхлая ржавчина превращается в плотную пленку фосфата железа $FePO_4$, защищающую поверхность металла от действия влаги и воздуха.

Будучи многоосновной, фосфорная кислота дает три ряда солей: дигидрофосфаты $H_2PO_4^-$, гидрофосфаты HPO_4^{2-} и фосфаты PO_4^{3-} . Способность к образованию кислых солей определяет использование фосфорной кислоты для создания pH буферных растворов (фосфатные буферы, широчайше применяемые в химии и биологии). Фосфат натрия Na_3PO_4 в растворе создает сильнощелочную среду, поэтому используется как компонент стиральных порошков. Также он применяется как эмульгатор в пищевой промышленности (пищевая добавка E339(iii)). Фосфорную кислоту часто именуют «ортофосфорной». Это связано с тем, что при прокаливании она отщепляет воду и превращается в «метафосфорную» кислоту – циклические молекулы состава $(HPO_3)_n$, где $n = 3-8$. Метафосфорная кислота образуется также гидролизом фосфорного ангидрида на холоде или при недостатке влаги. Она и ее соли высокотоксичны, эффективно денатурируют белки. Применяются в качестве пестицидов. Вообще, среди всех химических элементов фосфор держит рекорд разнообразия кислородсодержащих кислот. Фосфорномолибденовая и фосфорновольфрамная кислоты – качественные реагенты на алкалоиды. Полифосфорная кислота $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$, образующаяся при растворении фосфорного ангидрида в фосфорной кислоте, и ее натриевые соли применяются для умягчения воды и защиты от накипи, поскольку эффективно связывают ионы кальция и магния. На основе поли-

фосфатов изготавливают фильтры для воды. Натриевая соль пиррофосфорной (дифосфорной) кислоты $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ используется как пищевая добавка E450. Эфиры фосфорной кислоты – хорошие антипирены. Даже фосфорилированная целлюлоза не горит, что позволяет создавать на ее основе новые материалы [21]. Причина в том, что фосфатная группа уже предельно окислена кислородом, а в отличие от аналогичной ей нитрогруппы, сама она очень слабый окислитель. Есть сведения о том, что фосфорилированная целлюлоза хорошо адсорбирует радионуклиды [22]. Вот какой ассортимент ценных крупнотоннажных продуктов производится сжиганием белого фосфора!

Весь красный фосфор в мире также производится из белого. Из него не только изготавливают спички. Красный фосфор – восстановитель в органическом синтезе. В пластмассы его добавляют в качестве антипирена. Применяется красный фосфор и в бумажной промышленности, как газопоглотитель и т.д. [23].

Известно, что фосфаты присутствуют как примесь в металлических рудах. В процессе выплавки металла фосфаты восстанавливаются до элементного фосфора или фосфидов. Таким образом, фосфор содержится во многих сплавах [24]. Содержание фосфора в чугуне достигает 0.8%, в стали – до 0.3%. В большинстве случаев он является вредной примесью, придавая металлу хрупкость. Поэтому металлурги стараются от фосфора избавиться. Известен процесс томасирования чугуна – окисление фосфора и других примесей в чугуне за счет продувки воздуха в расплав. Образующийся томашлак используется в качестве фосфорного удобрения, а чугун с исходным содержанием фосфора до 2% превращается в сталь. Но в некоторых случаях красный фосфор специально применяется в металлургии как легирующая добавка, например, для производства высококачественных фосфористых бронз, устойчивых к истиранию. Из фосфористой бронзы с содержанием фосфора до 1.2% делают обмотки струн музыкальных инструментов, например, дорогих эстрадных гитар. Такой выбор материала придает звучанию гитары большую длительность и глубину тембра, а также делает струны более долговечными.

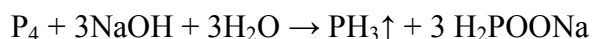
Белый фосфор даже при комнатной температуре энергично реагирует с раствором медного купороса, покрываясь коркой из металлической меди и черного фосфида меди. Поэтому медный купорос применяется как противоядие при отравлениях белым фосфором, а также для обезвреживания химических отходов, содержащих этот компонент. Уравнение реакции выглядит следующим образом:



При высоких температурах фосфор взаимодействует с рядом металлов (цинк, алюминий), образуя соответствующие фосфиды [25]. Фосфиды бора, галлия и индия – качественные полупроводники, из них изготавливают диоды [26]. Фосфид бора BP, к тому же, чрезвычайно инертный материал, по твердости мало уступающий алмазу и плавящийся только при 2000 °C. Фосфиды цинка, алюминия, магния, кальция интенсивно гидролизуются водой с образованием газа фосфина, особенно в кислой среде.



В лаборатории фосфин получают также растворением белого фосфора в горячих щелочах.



Фосфин улетучивается, а в растворе остается гипофосфит. Фосфин, или, по другой номенклатуре, фосфан, представляет собой бесцветный газ с отвратительным запахом чеснока и гнилой рыбы, несколько тяжелее воздуха, практически нерастворимый в воде, но хорошо – в жирах и органических растворителях, чрезвычайно токсичный и огнеопасный [25]. По химическим свойствам фосфин напоминает аммиак, аналогом которого является, но по сравнению с аммиаком он значительно менее полярный, более сильный восстановитель и более слабое основание. С сильными донорами протонов, например, газообразными галогеноводородами, реагирует с образованием нестабильных солей фосфония PH_4^+ , кристаллических

веществ, моментально гидролизующихся в водной среде до фосфина и соответствующей кислоты. Уже при нагревании до 80 °С йодид фосфония PH_4I распадается обратно до фосфина и йодоводорода HI . В присутствии кислорода воздуха фосфин неустойчив, быстро окисляется. Гомолог фосфина дифосфин самовозгорается на воздухе. При нагревании или фотолизе без доступа воздуха фосфин распадается на фосфор и водород: так получают фосфор высочайшей чистоты. Из-за сильной токсичности (смерть может наступить при длительном вдыхании фосфина в концентрации 10 мг/м³ воздуха) фосфин применяется в сельском хозяйстве в качестве фумиганта: им протравливают хранящееся зерно. Популярность фосфина как фумиганта резко возросла после того, как стало известно, что применявшийся ранее бромистый метил оказывает негативное воздействие на озоновый слой Земли [27]. Фосфид цинка используется как родентицид – при поедании грызунами он образует фосфин в желудке. Технический ацетилен, получаемый из карбида кальция, всегда содержит примесь фосфина – именно он придает характерный «карбидный» запах: чистый ацетилен запаха не имеет.

Продуктом окисления фосфина является фосфиноксид – вещество чрезвычайно неустойчивое и реакционноспособное. Благодаря склонности к реакциям присоединения, фосфиноксид рассматривается как потенциальный прекурсор в синтезе новых классов фосфорорганических соединений [28]. Продукт дальнейшего окисления – фосфорноватистая кислота H_2POOH – сильный восстановитель [21]. В растворе она восстанавливает ионы двухвалентного никеля и меди до металлов, поэтому ее используют для создания прочных металлических покрытий. При нагревании до 50 °С фосфорноватистая кислота распадается на фосфин, красный фосфор, фосфорную кислоту и водород. Соли фосфорноватистой кислоты – гипофосфиты, являются бактерицидами [29]. Окисление фосфорноватистой кислоты приводит к фосфористой кислоте H_3PO_3 (соли – фосфиты), тоже сильному восстановителю и эффективному сельскохозяйственному противогрибковому препарату [30], и далее, к фосфорной.

Намного более устойчивый красный фосфор значительно менее склонен к реакциям диспропорционирования. Тем интереснее работа [31], авторам которой удалось заставить красный фосфор реагировать с водой (под давлением и облучая ультрафиолетом) с образованием смеси продуктов (водород, фосфин, фосфорноватистая, фосфористая и фосфорная кислоты). Нагревая красный фосфор с серой, получают смесь сульфидов фосфора, которая хорошо горит и входит в состав спичечных головок. Как показала недавняя работа [32], смесь красного фосфора и серы выступает в качестве дитиофосфорилирующего агента. Полученные на его основе эфиры дитиофосфорной кислоты и длинноцепочечных спиртов $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$ оказались антикоррозийными агентами, защищающими поверхность стальных трубопроводов, поскольку дитиофосфат образует прочные комплексы с ионами железа, а алкильные радикалы придают поверхности гидрофобность.

Белый фосфор интенсивно окисляется галогенами, образуя два ряда галогенидов – со степенью окисления +3 и +5. Хлорид фосфора(III) PCl_3 можно получить и реакцией белого фосфора с хлороводородом в условиях сильного нагрева (300 °С): при этом также образуется фосфин. Галогениды фосфора химически активны, обладают слезоточивым действием, легко гидролизуются водой до соответствующих кислот. Пентахлорид фосфора при нагревании реагирует с хлористым аммонием, образуя прозрачный эластичный полимер – фосфонитрилхлоридный каучук $(\text{PNCl}_2)_n$ [33]. Это единственный известный неорганический каучук, совсем не содержащий углерод. Полифосфонитрилхлорид устойчив к нагреванию, разлагается только при температуре 350 °С, однако быстро гидролизует в присутствии влаги, поэтому недолговечен.

Замещая в галогенидах фосфора атомы галогена на радикалы, можно получить целый спектр фосфорорганических соединений, эфиров, тиоэфиров и амидов кислот фосфора, находящихся широчайшее практическое применение. Так, трибутилфосфат и гексаметилфосфотриамид (гексаметапол, ГМФА) применяются как сильнополярные органические растворители, хорошо сольватирующие ионы [34]. При помощи трибутилфосфата разделяют соединения циркония и гафния – чрезвычайно близких по свойствам металлов, применяемых в атомной энергетике [35]. Трифенилфосфат добавляется в полимеры в качестве пластифици-

катора [36]. *Пара*-нитрофенилфосфат применяется в биохимии как индикатор активности фосфатаз: при ферментативном гидролизе этого вещества образуется *n*-нитрофенол, окрашивающий раствор в желтый цвет [37]. Этилфосфат является промежуточным продуктом гидратации этилена в этанол при использовании фосфорной кислоты как катализатора. Трихлорэтилфосфат и трис-хлорпропилфосфат – традиционные антипирены для полиуретанов, причем очень эффективные: никакая экологически чистая замена с ними сравниться не может [38]. Природное вещество фитиновая кислота (*D*-мио-инозит-1,2,3,4,5,6 – гексаксидгидрофосфорная кислота) является полидентатным лигандом и эффективным хелатором для ионов кальция, железа, цинка, урана и других поливалентных металлов [39]. Фосфорорганические вещества служат и присадками к смазочным маслам (тиофат) [40], и ускорителями серной вулканизации каучуков (ускофос, тридифон) [41, 42]. Фосфоцианиновые красители, содержащие хромофорную группу $-\text{CH}=\text{P}-$, являются фотосенсибилизаторами и до появления цифровых носителей широко использовались в производстве фотографических эмульсий [43]. Вообще, будучи аналогом азота, фосфор способен образовывать хромофорные группы, например, $-\text{P}=\text{P}-$ (дифосфен, аналог диазена), $-\text{C}\equiv\text{P}$ (фосфоалкин, аналог цианида), $\text{P}=\text{N}-$ (фосфазен), и даже более экзотические ($-\text{P}=\text{Si}-$, $-\text{P}=\text{As}-$), но такие соединения неустойчивы и в настоящее время представляют разве что теоретический интерес [44]. Фосфолы – гетероциклы, структурные аналоги пирролов, в которых атом азота замещен на атом фосфора (простейший член ряда имеет формулу $\text{C}_4\text{H}_4\text{PH}$), склонны становиться лигандами в комплексах с переходными металлами, такими как кобальт, никель, родий, палладий. На основе металлокомплексов фосфолов создается новое поколение катализаторов, например, полимеризации олефинов [45]. Трифенилфосфин $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ используется как прекурсор в ряде органических синтезов (например, металлорганических соединений), а также в качестве инициатора полимеризации [46]. Трибутилфосфин используется в производстве металлокомплексных катализаторов гидроформилирования алкенов [47]. Гидрид пятивалентного фосфора фосфоран PH_5 как самостоятельное вещество не получен, и, по-видимому, слишком нестабилен, чтобы существовать. Однако, известны замещенные фосфораны, применяемые как реагенты в синтезе элементоорганических соединений [48].

Чрезвычайно интересным направлением химии белого фосфора является его электроактивация. Молекула P_4 способна присоединять электрон на катоде, превращаясь в заряженную частицу $\text{P}_4^{\cdot-}$. Такие радикалы склонны образовывать олигомеры состава $[\text{P}_4]_n$, гидролизуются до фосфина и кислот фосфора, присоединяться к алкенам по двойным связям, образуя замещенные фосфины [49, 50]. Так, присоединяясь к стиролу, электроактивированный белый фосфор образует β -фенилэтилфосфин, β -ацетоксиэтилфосфин, и т.д.

Химии фосфорорганических соединений посвятили жизнь русские химики, академики Александр Ерминингельдович (1877-1968 гг) и Борис Александрович (1903-1991 гг) Арбузовы, а также их многочисленные и очень талантливые ученики. Один из крупнейших химических центров России – Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова в Казани – создавался как раз для изучения органических производных фосфора. И немудрено, потому что в XX веке химия фосфора оказала колоссальное влияние на жизнь людей. Достаточно сказать, что абсолютное большинство фосфорорганических веществ (фосфонаты, фосфинаты, фосфоны, их тио-, галогено-, и аминопроизводные) – сильные яды.

Бурный рост производительности сельского хозяйства в минувшем столетии обусловлен не только применением удобрений (в том числе фосфорных), но и использованием пестицидов. Подсчитано, что если человечество перестанет применять ядохимикаты, оно в первый же год потеряет половину продовольствия! А появление фосфорорганических пестицидов (карбофос (малатион), хлорофос, дихлофос, фталофос, глифосат, фосфолан, фозалон, паратион и др.) стало настоящей революцией, потому что по сравнению с применявшимися ранее соединениями мышьяка и ДДТ они оказались менее опасными для окружающей среды. Разумеется, пестициды применялись не только на полях – ими проводили санитарные обработки помещений [51]. То есть, они и кормили людей, и одевали, и сохраняли здоровье. В настоящее время фосфорорганические пестициды вытесняются еще более эффективными препаратами – например, пиретроидами, безвредными для позвоночных. Тем не менее, их

вклад в развитие цивилизации огромен. Бутифос до сих пор применяется как дефолиант для хлопка (вызывает опадение листьев перед уборкой урожая).

Нельзя не упомянуть и фосфорорганические боевые отравляющие вещества, разработкой которых тоже много занимались в минувшем столетии. Первым отравляющим веществом, содержащим фосфор, был диизопропилфторфосфат, полученный в Германии в 1932 году. Представляет собой бесцветную жидкость с безобидным фруктовым запахом. Он является сильным ингибитором фермента ацетилхолинэстеразы, нервно-паралитическим ядом, и в наше время широко применяется в научных исследованиях по физиологии. Из военных арсеналов его быстро вытеснили еще более токсичные гомологи – табун, зарин, зоман, циклозарин, GV, еще позже им на смену пришли американский VX и советские Р-33 и А-232 [16, 52]. В отличие от диизопропилфторфосфата все они – истинные фосфорорганические соединения, содержащие связи С-Р. В январе 1937 года в немецком городе Леверкузен при работе с табуном произошел несчастный случай: емкость с веществом оказалась неплотно закрытой, и капля табуна упала на лабораторный стол. В лаборатории находились доктор Герхард Шрадер – «отец» химии фосфорсодержащих ядов, и его лаборант. В течение нескольких минут после разлива у обоих появился миоз, головокружение и спёртость дыхания. На выздоровление у них ушло три недели! Следует напомнить о том, что табун (этиловый эфир диметиламида цианофосфорной кислоты) – ранний представитель фосфорорганических БОВ и наименее токсичный из них. Открытый Шрадером позже зарин (изопропиловый эфир метилфторфосфоновой кислоты), например, токсичнее на порядок!

Кстати, именно советские вещества класса А (они же «фолианты» и «новички»), разработанные в семидесятые годы и представляющие собой фосфорорганические дигалоформальдоксимы, считаются самыми токсичными созданными человеком веществами, они в 5-8 раз токсичнее, чем VX [53] (рис. 6)!

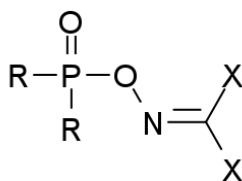


Рис. 6. «Новички» – самые токсичные вещества, созданные человеком (изображение с сайта <http://en.wikipedia.org>)

(золедронат, ибандронат, алендронат, клодронат) на протяжении полувека применяются для лечения остеопороза [56]. Будучи структурными аналогами пиродифосфорной кислоты, они эффективно ингибируют фермент фанезилдифосфатсинтазу остеокластов, участвующий в резорбции костной ткани. Нуклеозидфосфонаты – структурные аналоги нуклеотидов (цидофовир, адефовир, тенофовир) – эффективные противовирусные препараты [57]. Циклофосфамид – замещенный азотистый иприт, алкилирующий агент, эффективный цитостатик и противоопухолевый препарат [58].

Глицифон (диглицидиловый эфир метилфосфоновой кислоты) также является противоопухолевым препаратом: глицифоновая мазь применяется для лечения рака кожи [59].

Мефопран – гинекологический препарат [60], а хлорацетофос (диметиловый эфир 1-ацетокси-2,2,2-трихлорэтилфосфоновой кислоты) – медицинский фунгицид. Этилсидифон – бактерицид и дезодорант. Алифатические и ароматические гидразоны *N,N,N,N'*-бис(1,2-этан-диил)фосфородиамида также проявляют противораковую активность [61]. Замещенные азотистыми основаниями олигоморфоинофосфородиамида, являющиеся структурными аналогами нуклеиновых кислот и известные под названием «морфолино», являются мощными ингибиторами активности генов и применяются в молекулярной биологии для «выключения» генов, к которым они комплементарны [62, 63]. Даже давно известный трифенилфосфиноксид проявляет активность ингибитора ионных каналов мембранных рецепторов [64]. А такой

Впрочем, не все фосфорорганические вещества – яды. Созданный в ИОФХ им. А.Е. Арбузова препарат димефосфон является эффективным лекарственным препаратом, применяемым при ацидозах, сопровождающих респираторные заболевания, сахарный диабет, почечную недостаточность [53].

А гидразид дифенилфосфорилуксусной кислоты (фосфабензид) является психотропным препаратом транквилизатором [54, 55]. Бисфосфонаты

экзотический класс соединений, как каликсаренфосфонаты, проявляет целый спектр биологических активностей – среди них обнаружены бактериостатики, ингибиторы щелочной фосфатазы и даже искусственные мембранные рецепторы [65, 66]. Вообще, исследованиям фармакологических свойств фосфорорганических соединений сейчас уделяется немалое внимание: это означает, что разнообразие лекарственных препаратов, содержащих фосфор, в будущем возрастет.

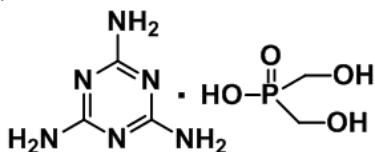


Рис. 7. Мелафен (меламиновая соль бис(гидроксиметил) фосфиновой кислоты)

Конечно, нельзя обойти вниманием и эффективнейший ростостимулирующий препарат "Мелафен", также созданный Институте Арбузова. Синтетический препарат представляет собой соль меламина и бис(гидроксиметил)фосфиновой кислоты, и получается в одну стадию с высоким выходом из промышленно доступных продуктов (рис. 7). Предпосевная обработка семян сельскохозяйственных культур мелафеном в чрезвычайно низких концентрациях (0.00000001-0.0000001 %) приводит к значительному повышению энергии прорастания (на 5-25%) и всхожести семян [73]. 1г препарата достаточен для обработки 1 000 000 тонн семян, которых хватит для засева 5 000 000 га пашни! На сегодняшний день мелафен как по действующим дозам, так и по эффективности и широте действия не имеет аналогов в мире и является препаратом нового поколения. Но мелафен применяется не только в сельском хозяйстве. В работе [74] мелафен используется в качестве стимулятора роста метаногенных микроорганизмов в городских стоках. Бис(гидроксиметил)фосфорноватистая кислота является чисто синтетическим продуктом, в природе она не известна. Однако известна способность ее солей активировать биологические процессы [75]. Из литературных источников известны потенциальные противовирусные препараты – синтетические нуклеозиды, в которых фосфат замещен на бис(гидроксиметил)гипофосфит [76].

Среди аминокислотфосфонатов есть эффективные комплексоны, связывающие ионы бериллия, лантаноидов и актиноидов [77]. Они могут применяться как антидоты при отравлениях, так и для извлечения рассеянных элементов.

О роли фосфора в жизнедеятельности подробно сказано в биологической литературе [78]. Фосфат кальция (минерал гидроксилапатит) является основой скелета позвоночных животных, выполняя, таким образом, опорную, локомоторную и защитную функции. Близкий по составу и свойствам, но более твердый минерал фторапатит образует эмаль зубов. Растворимые фосфаты, наряду с карбонатами, регулируют pH жидкостей организма, создавая естественный кислотно-щелочной буфер и обеспечивая бесперебойную работу ферментов. Фосфат в виде эфира входит в состав огромного класса фосфолипидов, из которых состоят клеточные мембраны. Особенностью фосфолипидов (фосфатидилхолины, фосфатидилсерина, фосфатидилэтаноламина, фосфатидилинозита) типичными представителями которых являются лецитин, кардиолипин, сфингомиелин, представляется способность формировать в водных растворах двуслойные мембраны, имеющие колоссальную биологическую роль: на их основе формируются клеточные мембраны. Практически все метаболические процессы сопровождаются фосфорилированием. Фосфорнокислые эфиры реакционноспособны и выступают в роли короткоживущих промежуточных соединений. Не стоит останавливаться на громадном значении таких «полупродуктов» метаболизма, как глюкозо-6-фосфат, фосфоенолпировиноградная кислота, фосфатидная кислота, геранилфосфат и т.д.

Существенную роль играет пентозофосфатный путь, в котором фосфорилированная глюкоза превращается в пятиуглеродные сахара – ксилозу и арабинозу, входящие в состав растительных волокон, рибозу и дезоксирибозу – составную часть нуклеотидов. Но фосфат в виде эфира сам является фрагментом нуклеотидов. И здесь он выполняет ряд функций, ключевых для существования биосферы. Ангидридные связи в полифосфатных фрагментах АТФ (аденозинтрифосфата) и ГТФ (гуанозинтрифосфата) содержат запас энергии, высвобождающийся при сольволизе. АТФ – «энергетическая валюта» организма. Без этого энергетического ресурса (так называемого макроэрга) невозможно протекание большинства биохимических процессов, будь то мышечное сокращение, биение жгутиков или поддержание постоянной

температуры тела. От АТФ к мышечному белку миозину энергия передаётся через другой макроэрг, также содержащий фосфорильную группу – креатинфосфат. У беспозвоночных его роль выполняет аргининфосфат (фосфорилированная аминокислота аргинин). Наконец, многие бактерии запасают энергию в гранулах полифосфорной кислоты, зачастую составляющих значительную часть массы клетки. Из нуклеотидов состоят нуклеиновые кислоты – ДНК и РНК. ДНК (рис. 8) – хранилище наследственной информации организма, а РНК служит для реализации этой информации. РНК входит в состав рибосом, в которых синтезируется белок, и матрицей для синтеза опять-таки служит РНК. Транспортные РНК поставляют рибосоме аминокислоты. И все они содержат фосфат! Наконец, некоторые РНК (рибозимы) наделены ферментативной активностью. Таким образом, хранение генетической информации и синтез белка – ключевые свойства жизни – невозможны без фосфата.

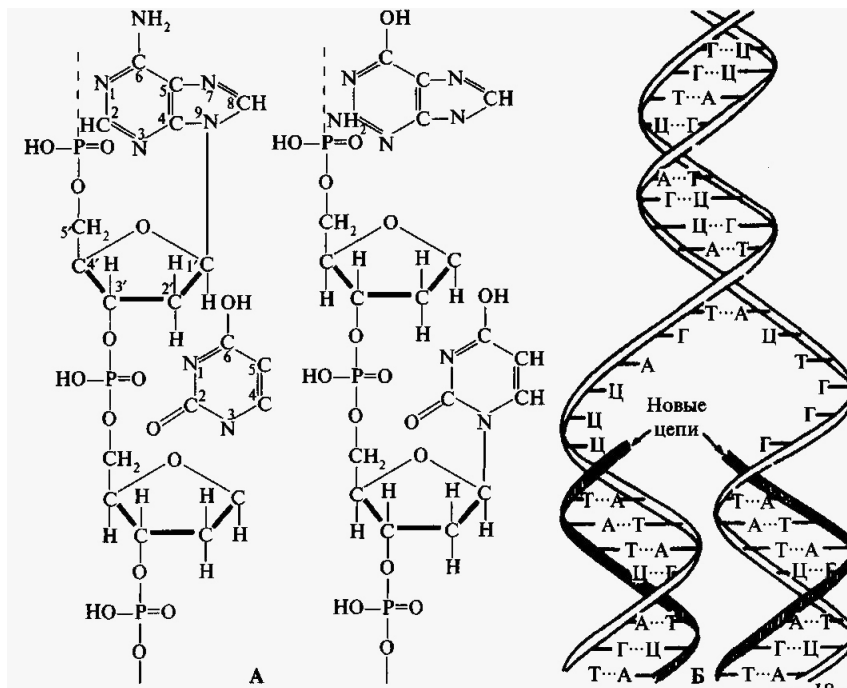


Рис. 8. Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) (изображение с сайта <http://fizrast.ru>)

Чтобы превратиться в другой сахар (например, изомеризоваться в галактозу, окислиться до глюкуроновой кислоты, соединиться с фруктозой в сахарозу), глюкоза должна образовать нуклеотид уридиндифосфатглюкозу – ключевой интермедиат в биосинтезе углеводов.

Нуклеотиды никотинамидадениндинуклеотид (НАД) и никотинамидадениндинуклеотидфосфат (НАДФ) являются важными звеньями в окислительно-восстановительных реакциях: их восстановленные формы (НАД·Н и НАДФ·Н) являются универсальными биохимическими восстановителями.

Нуклеотиды являются сигнальными молекулами. Циклический аденозинмонофосфат (цАМФ) у бактерий является сигналом голода. У высших организмов цАМФ и цГМФ участвуют в каскадных реакциях (например, являются усилителями сигнала в клетках органов чувств), служат передатчиками информации между клеточной поверхностью и геномом, влияют (и это влияние до конца не раскрыто) на метаболизм клетки, её защитные реакции, на тонус организма. Ряд биологически активных веществ (кофеин, холерный токсин и так далее) действуют через аденилатциклазную систему. Другие регуляторные нуклеотиды – гуанидинтетрафосфат и гуанидинпентафосфат – выделяются рибосомами в ответ на прекращение синтеза белка, информируя геном о нехватке аминокислот, и подавляют транскрипцию ДНК. Нуклеотиды, содержащие помимо фосфата остатки других кислот (например, серной) могут служить переносчиками этих остатков.

Фосфоаденозинфосфосульфат является сульфатирующим агентом для сахаров, участвуя в биосинтезе полисахаридов гепарина (подавляет свертывание крови) и хондроитинсульфата

(входит в состав хрящевой ткани). Аминоациладенилаты, у которых один из остатков фосфорной кислоты замещен на остаток аминокислоты, являются переносчиками аминокислот на тРНК. Большинство витаминов активно в фосфорилированном состоянии. О НАД и НАДФ, в состав которых входит амид никотиновой кислоты, речь уже шла. Сходную с ними функцию (но более узкую) имеет ФАД – флавинадениндинуклеотид, содержащий рибофлавин.

Тиаминпирофосфат служит переносчиком альдегидных групп, пиридоксальфосфат – аминокислот. Фосфат в виде диэфира содержится в молекуле кобаламина. Долихолпирофосфат (производное высшего терпенового спирта долихола), содержащийся в мембранах клеток, участвует в синтезе протеогликанов, являясь переносчиком олигосахаридных фрагментов.

Фосфорилирование белков – один из интереснейших и загадочных процессов, регулирующих активность белков (ферментов, гистонов и т.д.). Фосфорилирование осуществляется по гидроксильным группам серина, треонина, тирозина специфическими протеинкиназами. Предполагается, что данный процесс управляет развитием организма (например, направленной смертью клеток – апоптозом). Ряд вторичных метаболитов содержат фосфатную группу. Например, галлюциногенный алкалоид псилоцибин из центральноамериканских грибов рода *Psilocybe*, является фосфорным эфиром другого алкалоида – псилоцина [79]. Полиэфир фосфорной кислоты и глицерина (или рибита), содержащий боковые олигопептидные и олигосахаридные фрагменты, носит название теихоевой кислоты и входит в состав клеточных стенок бактерий, покрывая сеть из полисахарида муреина, т.е. выполняет роль каркаса. Кальциевая соль фитиновой кислоты (гексафосфорнокислого эфира циклического шестиатомного спирта фитина) накапливается в опорных тканях высших растений, придавая им дополнительную жесткость. Дрожжевые грибы при помощи полифосфата защищаются от избытка тяжелых металлов в среде, например, двухвалентного марганца [80]: как уже говорилось выше, полифосфат – отличный сорбент поливалентных ионов. Анаэробные микроорганизмы осуществляют фосфатное дыхание – используют фосфат как акцептор электронов, восстанавливая его в фосфин и дифосфин. Последние самовозгораются на воздухе, порождая такое явление как болотные огни. Разумеется, фосфатное дыхание менее эффективно, чем кислородное, зато оно позволяет жизни существовать без доступа воздуха. Вероятно, этот процесс очень древний, возник миллиарды лет назад ещё до появления кислорода в атмосфере. Сравнительно недавно открыт целый класс природных фосфорорганических соединений, представителями которых являются антибиотик фосфомицин, представляющий собой фосфоновую кислоту и аминокислоту цилиатин из морских кишечнополостных. Некоторые аминокислоты замещают амноокислоты в пептидах. Вероятно, в большинстве своём природные фосфорорганические соединения являются токсинами, имитирующими фосфат и разобщающими метаболические пути. Упомянутый фосфомицин является миметиком фосфоенолпирувата. Есть сообщения о присутствии фосфоновых кислот в составе липидов беспозвоночных. Разумеется, предшественником этих веществ также является фосфат. Фосфорилирование может служить также для придания большей гидрофильности метаболитам и облегчению их выведения из организма. Например, этилфосфат является одним из метаболитов этилового спирта у человека [81]. Наконец, летучий метаболит триметилфосфат является половым феромоном у самцов мухи пестрокрылки *Vastrocera dorsalis* [82].

Общеизвестная ядовитость арсенатов – солей мышьяковой кислоты – обязана структурным свойствам их с фосфатами (фосфор и мышьяк – элементы аналоги, их свойства похожи). Эфиры мышьяковой кислоты гидролизуются несколько легче эфиров фосфорной, и это приводит к тяжелым нарушениям метаболизма в случае отравления [78].

Фосфор настолько важен для живых организмов, что существует целый класс белков переносчиков фосфата, кодируемых специфическими генами [83]. Их единственная функция – формировать комплекс с гидрофильным остатком фосфорной кислоты, и переносить его через липидную клеточную мембрану.

Избыток фосфора в пище приводит к гиперфосфатемии, фосфатурии и образованию фосфатных камней в почках [84]. Фосфатные камни, представляющие собой кристаллическую массу фосфата кальция, достигают крупных размеров и становятся причиной пиелонефрита (воспаления почечных канальцев). Образованию фосфатных камней способствует щелочная

реакция мочи. Для выведения их требуется употреблять больше жидкости и белковой пищи, ограничить прием овощей и фруктов, богатых фосфатами.

Фосфолипид лецитин, содержащийся во всех живых тканях (особенно богаты им яичные желтки, соевое и подсолнечное масла), широко применяется как эмульгатор в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности. Отличие фосфолипидов от других липидов заключается в том, что один гидрофобный остаток жирной кислоты в них замещен на гидрофильный остаток фосфорной. Поэтому фосфолипиды – поверхностно активные вещества. В водной фазе они образуют пузырьки (мицеллы), окруженные двухслойной мембраной, похожей по свойствам на мембраны живых клеток [85].

Значением фосфора как биогенного элемента определяется и необходимость фосфорных удобрений, мировое производство которых исчисляется десятками миллионов тонн в год [86]. Некоторые растения содержат до 1.6% фосфора, в перерасчете на P_2O_5 . В связи с высокой потребностью растений в фосфоре, его запасы в почве быстро исчерпываются. А в отличие от углерода и азота, фосфор не образует устойчивые газообразные формы, и пополняться из атмосферы им почва и растения не могут. К тому же, почвенные фосфаты плохо растворимы и с трудом усваиваются растениями. Поэтому глобальный круговорот фосфора в биосфере более разомкнут и менее эффективен, чем круговороты других биогенных элементов [87]. Следовательно, фосфорное голодание наблюдается чаще и протекает острее, чем в случае с большинством других биогенных элементов. Фосфорное голодание проявляется в изменении окраски листьев на пурпурную, бронзовую и задержке цветения и созревания. Фосфор необходим для нормального роста растения, ускорения созревания плодов и ягод, способствует накоплению крахмала, сахара, масла. Он значительно повышает засухо- и морозоустойчивость растений. Огромное значение для фосфорного питания растений (а следовательно, и всей биосферы) имеют так называемые фосфатрастворяющие микроорганизмы – почвенные бактерии и грибы, выделяющие кислоты, в присутствии которых из нерастворимых фосфатов высвобождается водорастворимая фосфорная кислота. В некоторых почвах фосфатрастворяющие микробы составляют свыше 40% всей почвенной микрофлоры [88]!

Крупнотоннажный отход производства фосфорных удобрений из апатитов и фосфоритов – так называемый фосфогипс – находит применение как строительный материал, а также используется для мелиорации почв [89]. Он тоже содержит в своем составе значительное (хотя и меньшее, чем в исходном сырье) количество фосфатов.

Таким образом, ценность белого фосфора заключается прежде всего в том, что это – сырье фосфорного химического производства, сравнительно легко преобразуемое в значительный список практически важных продуктов (рис. 9).

Следует особо обратить внимание на то, что все перечисленные продукты являются крупнотоннажными и востребованными на мировом рынке. Россия сегодня вынуждена расходовать свой валютный запас на импорт этих продуктов. Поэтому, несмотря на чрезвычайную опасность белого и желтого фосфора в обращении, он остается стратегически важным химическим сырьем. Следует также указать на то, что при очевидном спаде объемов мирового производства фосфора цены на него растут, т.е. спад обусловлен отнюдь не падением спроса на этот продукт. Например, стоимость тонны красного фосфора (до 6000 \$) до 20 раз превышает стоимость тонны фосфора в составе фосфоритовых и апатитовых концентратов (до 300 \$) [90]. Такая разница в цене делает производство фосфора выгодным даже с учетом затрат. Рост цен, в конечном счете, неизбежно должен привести к новому витку роста производства. Швейцарская химическая компания Clariant создала в Китае крупнейшее предприятие по производству фосфорного ангидрида, исходя из роста мирового спроса на этот продукт [91]. Естественно, сырьем является желтый фосфор! В связи с этим нельзя не вспомнить разорение голландской фирмы – производителя белого фосфора Thermorphos International, не выдержавшей конкуренции с казахстанским Казфосфатом, нарочно демпирующим цены на рынке [92]. Вокруг белого фосфора идет настоящая экономическая война! В связи с потребностью в данном продукте его производство в России в будущем должно возобновиться. Огромное значение имеет создание Таможенного Союза, включаю-

шего ряд стран СНГ, в частности, Россию, Белоруссию, Украину, Казахстан – страну производитель белого фосфора, фактически объединяющего их экономики. А рост производства белого фосфора неизбежно повысит риск загрязнения окружающей среды. Достаточно вспомнить тяжелейшую экологическую ситуацию на обанкротившемся химическом заводе «Фосфор» в г. Шымкенте (бывший Чимкент, Казахстан), территория которого окружена шламовыми озерами площадью в 30 га и содержащими более 500000 тонн фосфорного шлама! Кроме того, фосфор содержится и донном песке реки Бадам, протекающей по территории предприятия. Эту местность уже прозвали казахским Чернобылем. Здесь неоднократно происходили несчастные случаи отравлений и ожогов, ведется нелегальная и без соблюдения элементарной техники безопасности работа по добыче желтого фосфора из шлама [93]. Поэтому работы по защите окружающей среды от паров и стоков элементарного фосфора, включая и работу нашего коллектива [94-130], являются актуальными. Соответственно, будут разрабатываться новые методы обезвреживания белого фосфора, такие, как биodeградация [131-137]. Тем более, что, учитывая биологическую роль фосфора, для этого элемента биodeградация подходит более, чем для большинства других.

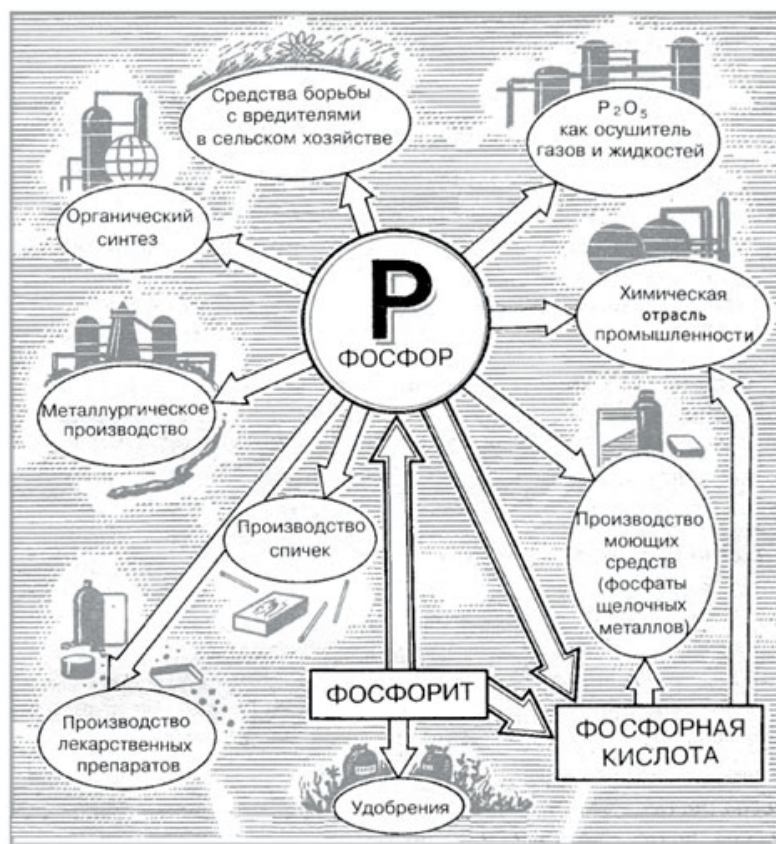


Рис. 9. Области применения фосфора (изображение с сайта <http://him.1september.ru>)

Заключение

Белый фосфор – вещество, чрезвычайно опасное в обращении. Предложения отказаться от применения белого фосфора раздавались на всем протяжении его использования. Достаточно вспомнить историю спичек. Тем не менее, белый фосфор на протяжении последних трехсот лет находит применение. Причина этого – сравнительно низкая цена, доступность и многообразие химических превращений. Таким образом, белый фосфор это своего рода узловая точка, связывающая природные месторождения фосфатов и все многообразие фосфорсодержащих продуктов химической промышленности. В настоящее время производство белого фосфора охватил кризис, связанный с отказом от фосфорорганических пестицидов – одного из важнейших продуктов переработки P_4 . Тем не менее, спрос на другие товары, производимые из белого фосфора – фосфорный ангидрид, красный фосфор, термическую фосфорную кислоту, фосфины, несколько не падает, и вряд ли упадет когда

нибудь. К тому же, сейчас мы становимся свидетелями возникновения новой сферы применения фосфорорганических соединений – в качестве лекарственных препаратов. Их производство вполне способно заместить утраченную нишу пестицидов. Внедрение на мировом рынке новых лекарств приведет к новому витку роста производства белого фосфора. Следовательно, работы по обезвреживанию утечек и разливов этого вещества тоже не утратят актуальность.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-08-31091 мол_а.

Литература

- [1] Степин Б.Д., Аликберова Л.Ю. Книга по химии для домашнего чтения. *Москва. Химия*. **1994**. 400с.
- [2] F. Noefer. *Histoire de la Chimie. t. I. Paris*. **1866**. 542p.
- [3] Крицман В.А. Книга для чтения по неорганической химии. *Москва. Просвещение*. **1993**. Ч.2. С.189.
- [4] Синюков В.В. Новелла о фосфоре. С.49-54. Необыкновенная история обыкновенной спички. С.54-62.
- [5] Медведев Ю., Басин Е. Фосфорные некрозы челюстей. *Врач*. **2012**. №1. С.21-25.
- [6] Конан Дойл А. Полное собрание произведений о Шерлоке Холмсе в одном томе. *Альфа -книга*. **2009**. 1152с.
- [7] L. Li, Y. Yu, G.J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X. H. Chen, Y. Zhang. Black Phosphorus Field-effect Transistors. *Nature nanotechnology*. **2014**. Vol.9. P.372-377.
- [8] Зефилов Н.С., Кулов Н.Н., Золотов Ю.А., Кабанов В.А., Колечиц И.В., Колотыркин Я.М., Коптюг В.А., Кутепов А.М., Малюсов В.А., Нефедов О.М., Тальрозе В.Л., Спиринов А.С., Степанов Н.Ф., Шолле В.Д., Ягодин Г.А. Химическая энциклопедия. *Редакторы: Изд. Большая российская энциклопедия*. **1998**. Т.5. ТРИ-ЯТР. 783с.
- [9] Несис К. Кальмары и кадиллаки. *Наука и жизнь*. **1989**. №12. С.66-70.
- [10] Боярун В.З. Оптимизация производства фосфора в руднотермической печи закрытого типа по комплексному критерию. *Автореферат диссертации на соискание степени кандидата наук по информатике, вычислительной технике и управлению, 05.13.07*. **2000**. 20с.
- [11] N.A. Giffin, J.D. Masuda. Reactivity of white phosphorus with compounds of the *p*-block. *Coordination Chemistry Reviews*. **2011**. Vol.255. No.11-12. P.1342-1359.
- [12] A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg. Arsen. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie (in German) (91-100 ed.)*. **1985**. Walter de Gruyter. P.675-681.
- [13] T.M. Bernhardt, B. Stegemann, B. Kaiser, K. Rademann. Crystalline Structures of Sb₄ Molecules in Antimony Thin Films. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2003**. Vol.42. No.2. P.199-202.
- [14] H. Zhang, K. Balasubramanian. Electronic structure of the group V tetramers (P₄-Bi₄). *J. Chem. Phys*. **1992**. Vol.97. No.5. P.3437-3444.
- [15] P. Mal, B. Breiner, K. Rissanen, J.R. Nitschke. White Phosphorus Is Air-Stable Within a Self-Assembled Tetrahedral Capsule. *Science*. **2009**. Vol.324. No.5935. P.1697-1699.
- [16] J.A. Romano, B.J. Lukey, H. Salem. Chemical Warfare Agents: Chemistry, Pharmacology, Toxicology, and Therapeutics. *CRC Press Taylor & Francis Group. Second edition*. **2008**. 723p.
- [17] T.E. Bowen, T.J. Whelan, T.G. Nelson. Sudden Death after Phosphorus Burns: Experimental Observations of Hypocalcemia, Hyperphosphatemia and Electrocardiographic Abnormalities Following Production of a Standard White Phosphorus Burn. *Ann. Surg*. **1971**. Vol.174. No.5. P.779-784.
- [18] O.U. Fernandez, L.L. Canizares. Acute hepatotoxicity from ingestion of yellow phosphorus-containing fireworks. *J Clin Gastroenterol*. **1995**. Vol.21. No.2. P.139-42.
- [19] Постников Н.Н. Термическая фосфорная кислота, соли и удобрения на ее основе. *М. Химия*. **1976**. 336с.
- [20] Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. *М.: Химия*. **1994**. 632с.
- [21] Лагуткина Е.В., Скрипченко Е.С., Бессонова А.П. Фосфорилирование целлюлозы фосфористой кислотой. *Химия растительного сырья*. **2005**. №3. С.89-90.
- [22] Быков Г.Л. Сорбция радионуклидов из водных сред модифицированными природными материалами. *Диссертация на соискание ученой степени по специальности 02.00.14 Радиохимия*. **2011**. 140с.

- [23] S. Hoerold, A. Ratcliff. Commercial developments in red phosphorus performance and stability for pyrotechnics. *Journal of pyrotechnics*. **2001**. No.13. P.54-60.
- [24] Колесникова И.Г. Получение сплавов медь-фосфор использованием апатитового концентрата. *Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.03 - Metallургия цветных и редких металлов*. **1997**. 17с.
- [25] Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. *Химические свойства неорганических веществ*: Учеб. пособие для вузов. М. *Химия*. **1996**. 480с.
- [26] N. Bouarissa. Phonons and related crystal properties in indium phosphide under pressure. *Physica B: Condensed Matter*. **2011**. Vol.406. No.13. P.2583-2587.
- [27] Q. Cheng, N. Valmas, P.E.B. Reilly, P.J. Collins, R. Kopittke, P.R. Ebert. *Caenorhabditis elegans* Mutants Resistant to Phosphine Toxicity Show Increased Longevity and Cross-Resistance to the Synergistic Action of Oxygen. *Toxicological sciences*. **2003**. Vol.73. No.1. P.60-65.
- [28] D. Yakhvarov, M. Caporali, L. Gonsalvi, S. Latypov, V. Mirabello, I. Rizvanov, O. Sinyashin, P. Stoppioni, M. Peruzzini. Experimental Evidence of Phosphine Oxide Generation in Solution and Trapping by Ruthenium Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**. Vol.50. No.23. P.5370-5373.
- [29] B. Suppmann, G. Sawers. Isolation and characterization of hypophosphite-resistant mutants of *Escherichia coli*: identification of the FocA protein, encoded by the pfl operon, as a putative formatetransporter. *Mol Microbiol*. **1994**. Vol.11. No.5. P.965-982.
- [30] J.M. Griffith, R.H. Smillie, J.O. Niere, B.R. Grant. Effect of phosphate on the toxicity of phosphite in *Phytophthora palmivora*. *Arch Microbiol*. **1989**. Vol.152. No.5. P.425-429.
- [31] M. Ceppatelli, R. Bini, M. Caporali, M. Peruzzini. High-Pressure Chemistry of Red Phosphorus and Water under Near-UV Irradiation. *Angewandte Chemie International Edition*. **2013**. Vol.52. No.8. P.2313-2317.
- [32] Низамов И.С., Батыева Э.С., Никитин Е.Н., Ходырев Ю.П., Габдуллина Г.Т. Эфиры дитиоокислот фосфора на основе красного фосфора и серы. *Сборник материалов III Всероссийской конференции с международным участием "Современные проблемы химической науки и фармации", Чебоксары*. **2014**. С.51.
- [33] Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов - 4-е изд., испр. М. *Высш. шк. Изд. центр «Академия»*. **2001**. 743с.
- [34] F.E. Romesberg, D.B. Collum. Lithium Dialkylamide Mixed Aggregation: An NMR Spectroscopic Study of the Influence of Hexamethylphosphoramide (HMPA). *J. Am. Chem. Soc.* **1994**. Vol.116. No.20. P.9198-9202.
- [35] Шавкунова М.Ю. Влияние природы исходного соединения на состояние циркония в водной и органической фазах системы Zr – HNO₃ – ТБФ – разбавитель. *Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов*. **2013**. 20с.
- [36] J. Svara, N. Weferling, T. Hofmann. "Phosphorus Compounds, Organic" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. *Wiley-VCH, Weinheim*. **2006**.
- [37] Карпищенко А.И. Медицинские лабораторные технологии: руководство по клинической лабораторной диагностике в 2 т. М.: *ГЭОТАР-Медиа*. **2013**. Т.2. 792с.
- [38] Старокадомский Д. Фосфорорганические антипирены LANXESS. *Полимеры-Деньги*. **2011**. №1.
- [39] F. Dendougui, G. Schwedt. *In vitro* analysis of binding capacities of calcium to phytic acid in different food samples. *Eur Food Res Technol*. **2004**. Vol.219. No.4. P.409-415.
- [40] Тимерханов Ф.Ш. Улучшение экологических и технико-экономических показателей двигателей тракторов и сельскохозяйственных машин использованием беззольной присадки. *Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.20.03 – Процессы и машины агроинженерных систем*. **2003**. 182с.
- [41] Забежинская И.М., Иванова Т.П., Хайруллин В.К., Васянина М.А. Вулканизуемая резиновая смесь пищевого назначения. *Патент РФ на изобретение № 2021307. – Заявители: Свердловский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института эластомерных материалов и изделий; Казанский филиал Института органической и физической химии им.А.Е.Арбузова. - Дата публикации 15.10 1994*.
- [42] Муслинкин А.А., Хайруллин В.К., Овчаров В.И., Дзюра Е.А., Шевченко Ю.Г., Ляпунова В.Д. Резиновая смесь на основе бутилкаучука для изготовления ездовых камер. *Патент SU 1284985. - Опубликовано: 23.01.1987*.
- [43] Миз К., Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса. Перев. с англ, под ред. Картужанского А. Л. и Синцова В.Н. *ГосНИИхимфотопроект, Л., «Химия»*. **1973**. 576с.

- [44] M. Yoshifuji. Sterically protected organophosphorus compounds in low coordination states. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**. No.20. P.3343-3349.
- [45] P.W.N.M. van Leeuwen. Homogeneous Catalysis: Understanding the Art. *Kluwer Academic Publishers*. **2004**. 407p.
- [46] Корбридж Д. Фосфор: Основы химии, биохимии, технологии. *Пер. с англ. М.: Мир*. **1982**. 680с.
- [47] P. Bell, W. Rupilus, F. Asinger. Zur Frage der Isomerenbildung bei der Hydroformylierung Höhermolekularer Olefine mit Komplexen Kobalt- und Rhodiumkatalysatoren. *Tetrahedron Lett.* **1968**. Vol.9. No.29. P.3261-3266.
- [48] Коновалова И.В., Офицеров Е.Н., Синяшина Т.Н., Миронов В.Ф., Пудовик А.Н. Пентаалкоксифосфораны в реакциях алкилен-(1,1,3-тригидроперфторпропил)фосфитов с хлоралем и бромалем. *Изв-АН СССР. Сер.хим.* **1987**. Вып.5. С.1164-1167.
- [49] D.G. Yakhvarov, Yu.N. Budnikova, D.I. Tazeev, O.G. Sinyashin. The influence of the sacrificial anode nature on the mechanism of electrochemical arylation and alkylation of white phosphorus. *Russian Chemical Bulletin.* **2002**. Vol.51. No.11. P.2059-2064.
- [50] J.H. Chun. Developments in electrochemistry. *InTech*. **2012**. 132p. Chapter 5. Yu.G. Budnikova, S.A. Krasnov. Electrochemical Transformation of White Phosphorus as a Way to Compounds With Phosphorus-Hydrogen and Phosphorus-Carbon Bonds. P.102-124.
- [51] Крамаренко В.Ф. Токсикологическая химия. *Высшая школа*. **1989**. 447с.
- [52] Лошадкин Н.А., Курляндский Б.А., Беженарь Г.В., Дарьина Л.В. Военная токсикология. *Изд. Медицина. - Серия: Учебная литература для студентов медицинских вузов*. **2006**. 208с.
- [53] J.V. Tucker. War of Nerves. *Anchor Books, New York*. **2006**. P.232-233.
- [54] Данилов В.И. Димефосфон. Применение в нейрохирургии и неврологии. *Поликлиника*. **2008**. №2А. С.12-13.
- [55] Тарасова Р.И., Москва В.В. Азотсодержащие производные фосфорилкарбоновых кислот - новый ряд психотропных соединений. Часть I. Синтез и реакционная способность биологически активных азотсодержащих производных фосфорилированных карбоновых кислот. *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения*. **1999**. Т.1. №1. С.77-82.
- [56] Тарасова Р.И., Семина И.И. Азотсодержащие производные фосфорилкарбоновых кислот - новый ряд психотропных соединений. Часть II. Изучение связи "структура - биологическая активность" в ряду азотсодержащих производных фосфорилированных карбоновых кислот. Разработка новых лекарственных средств с широким спектром действия. *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения*. **1999**. Т.1. №2. С.33-40.
- [57] H. Fleisch. Development of bisphosphonates. *Breast Cancer Res.* **2002**. Vol.4. No.1. P.30-34.
- [58] E. De Clercq, A. Holý. Acyclic nucleoside phosphonates: a key class of antiviral drugs. *Nature Reviews Drug Discovery*. **2005**. Vol.4. P.928-940.
- [59] A. Emadi, R.J. Jones, R.A. Brodsky. Cyclophosphamide and cancer: golden anniversary. *Nature Reviews Clinical Oncology*. **2009**. Vol.6. P.638-647.
- [60] Мальшев В.Г. Глицифоновая мазь как средство лечения базалиомы и плоскоклеточного рака кожи. *Москва, изд. Спутник*. **2009**. 68с.
- [61] Камаева С.С. Создание и исследование лекарственных форм мефопрана и димефосфона для применения в гинекологии. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата фармацевтических наук по специальности 15.00.01 – Технология лекарств и организация фармацевтического дела. **1995**. 25с.
- [62] G. Sosnovsky, N.U. Rao. In the search for new anticancer drugs XV. Various aliphatic and aromatic hydrazones containing the N,N;N,N'-bis(1,2-ethanediyl) phosphoric diamide moiety. *Cancer letter*. **1985**. Vol.29. No.3. P.309-322.
- [63] T.H.S. Tan, R.J. Worthington, R.G. Pritchard, J. Morral, J. Micklefield. Homopolymeric pyrrolidine-amide oligonucleotide mimics: Fmoc-synthesis and DNA/RNA binding properties. *Org. Biomol. Chem.* **2007**. Vol.5. No.2. P.239-248.
- [64] Y. Singh, P. Murat, E. Defrancq. Recent developments in oligonucleotide conjugation. *Chem. Soc. Rev.* **2010**. Vol.39. No.6. P.2054-2070.
- [65] R.K. Palmer, K. Atwal, I. Bakaj, S. Carlucci-Derbyshire, M.T. Buber, R. Cerne, R.Y. Cortés, H.R. Devantier, V. Jorgensen, A. Pawlyk, S.P. Lee, D.G. Sprou, Z. Zhang, R. Bryant. Triphenylphosphine Oxide Is a Potent and Selective Inhibitor of the Transient Receptor Potential Melastatin-5 Ion Channel. *Assay Drug Dev Technol.* **2010**. Vol.8. No.6. P.703-713.
- [66] A.D. Martin, C.L. Raston. Multifunctional p-phosphonated calixarenes. *Chem. Commun.* **2011**. Vol.47. No.35. P.9764-9772.

- [67] S.B. Nimse, T. Kim. Biological applications of functionalized calixarenes. *Chem. Soc. Rev.* **2013**. Vol.42. No.1. P.366-386.
- [68] Фаттахов С.Г., Резник В.С., Коновалов А.И. Мелафен – перспективный регулятор роста растений для сельского хозяйства и биотехнологии. *Материалы Всероссийского семинара-совещания «Состояние исследований и перспективы применения регулятора роста растений нового поколения «Мелафен» в сельском хозяйстве и биотехнологии»*. Казань, **2006**. С.3-12.
- [69] Белостоцкий Д.Е., Миндубаев А.З., Минзанова С.Т., Миронов В.Ф., Миронова Л.Г., Холин К.В. Влияние мелафена и тонарола на получение биогаза из осадка сточных вод. *Вестник Казанского технологического университета*. **2012**. №10. С.174-176.
- [70] Рощина О.С., Павлова Т.П., Фридланд С.В. Исследование влияния некоторых солей бис(гидроксиметил)фосфиновой кислоты на процесс очистки сточных вод органических производств с целью его интенсификации. *Материалы юбилейной научно-практической конференции «Актуальные вопросы и перспективы развития ОАО «Казаньоргсинтез», Казань*. **2013**. С.124-127.
- [71] B. Nawrot, O. Michalak, M. Nowak, A. Okruszek, M. Dera, W. J. Stec. Bis(hydroxymethyl)phosphinic acid analogues of acyclic nucleosides; synthesis and incorporation into short DNA oligomers. *Tetrahedron Letters*. **2002**. Vol.43. No.31. P.5397-5400.
- [72] Кабачник М.И., Медведь Т.Я., Дятлова И.М., Архипова О.Г., Рудомино М.В. Фосфорорганические комплексоны. *Успехи химии*. **1968**. Т.37. №7. С.1161-1191.
- [73] С.М. Grisham, R.H. Garrett. *Biochemistry*. Brooks Cole Publisher. **2012**. P.1280.
- [74] Овчинников Ю.А. Биорганическая химия. М.: Просвещение. **1987**. 815с.
- [75] N. Andreeva, L. Ryazanova, V. Dmitriev, T. Kulakovskaya, I. Kulaev. Adaptation of *Saccharomyces cerevisiae* to toxic manganese concentration triggers changes in inorganic polyphosphates. *FEMS Yeast Res.* **2013**. Vol.13. No.5. P.463-470.
- [76] W. Bicker, M. Lämmerhofer, T. Keller, R. Schuhmacher, R. Krska, W. Lindner. Validated Method for the Determination of the Ethanol Consumption Markers Ethyl Glucuronide, Ethyl Phosphate, and Ethyl Sulfate in Human Urine by Reversed-Phase/Weak Anion Exchange Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2006**. Vol.78. No.16. P.5884-5892.
- [77] M.R.E. Symonds, A. Moussalli, M. A. Elgar. The evolution of sex pheromones in an ecologically diverse genus of flies. *Biological Journal of the Linnean Society*. **2009**. Vol.97. No.3. P.594-603.
- [78] G. Petroianu. Natural phosphor ester cholinesterase inhibitors. *Mil. Med. Sci. Lett. (Voj. Zdrav. Listy)*. **2012**. Vol.81. No.2. P.82-83.
- [79] B.C. VanWagenen, R. Larsen, J.H. Cardellina, D. Randazzo, Z.C. Lidert, C. Swithenbank. Ulosantoin, a potent insecticide from the sponge *Ulosa ruetzleri*. *J. Org. Chem.* **1993**. Vol.58. No.2. P.335-337.
- [80] J. Patocka, R.C. Gupta, K. Kuca. Anatoxin-a(s): natural organophosphorus anticholinesterase agent. *Mil. Med. Sci. Lett. (Voj. Zdrav. Listy)*. **2011**. Vol.80. No.3. P.129-139.
- [81] B.P. Pedersen, H. Kumar, A.B. Waight, A.J. Risenmay, Z. Roe-Zurz, B.H. Chau, A. Schlessinger, M. Bonomi, W. Harries, A. Sali, A.K. Johri, R.M. Stroud. Crystal structure of a eukaryotic phosphate transporter. *Nature*. **2013**. Vol.496. P.533-536.
- [82] Петровский Б.В. Краткая медицинская энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. Изд. 2. **1989**. Т.2. 608с.
- [83] E. Forslind, R. Kjellander. A structure model for lecithin-cholesterol-water membrane. *J. Theor. Biol.* **1975**. Vol.51. No.1. P.97-109.
- [84] Андреев М.В., Бродский А.А., Забелешинский Ю.А., Зорина Е.А., Кленицкий А.И., Кочетков В.Н., Родин В.И., Эвенчик С.Д. Технология фосфорных и комплексных удобрений. М.: Химия. **1987**. 464с.
- [85] G.M. Filippelli. The Global Phosphorus Cycle: Past, Present and Future. *Elements*. **2008**. Vol.4. No.2. P.89-95.
- [86] Старшов А.А. Микроорганизмы с фосфатрастворяющими и фунгицидными свойствами как основа для создания комплексного препарата, альтернативного фосфорным удобрениям и химическим фунгицидам. *Диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук по специальностям 03.02.03 – микробиология и 03.01.06 – биотехнология (в том числе бионанотехнологии)*. **2014**. 148с.
- [87] Белюченко И.С., Гукалов В.В., Мельник О.А., Петух Ю.Ю., Попок Л.Б., Славгородская Д.А., Терещенко Е.В. Влияние фосфогипса на развитие и урожайность посевов озимой пшеницы. *Экологический Вестник Северного Кавказа*. **2009**. Т.5. №2. С.21-26.
- [88] Сербя В.И., Фрейдин Б.М., Колесникова И.Г., Кузьмич Ю.В. Современное состояние технологии медно-фосфорных сплавов. *Север промышленный*. **2007**. №9. Изд. Гелион, г. Апатиты.

- [89] Clariant Forms JV for Phosphorus Pentoxide Production. *China Chemical Reporter*. 3.26.2009. Vol.20. No.9. P.8.
- [90] Сагындыков А. Европа недовольна казахстанским демпингом. *Центр деловой информации «Капитал»*. Астана, Казахстан. 10.10.2012.
- [91] Бахтигареев Р. Фосфор-мажорные обстоятельства. *Шымкент. Народные новости*. 24 11 2008 г <http://shymkent.su>.
- [92] Миндубаев А.З., Акосах Й.А., Алимова Ф.К., Афордоаньи Д.М., Болормаа Ч., Кагиров Р.М., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г. О разложении белого фосфора осадком сточных вод. *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки*. 2011. Т.153. Кн.2. С.110-119.
- [93] Миндубаев А.З., Акосах Й.А., Алимова Ф.К., Афордоаньи Д.М., Кагиров Р.М., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Синяшин О.Г., Яхваров Д.Г. Анаэробная детоксикация белого фосфора осадком сточных вод водоочистных сооружений. *Материалы XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*. Волгоград. 2011. Т.3. С.477.
- [94] Миндубаев А.З., Белостоцкий Д.Е., Овусу-Африйие К., Мбама Ж.Л., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г., Алимова Ф.К. Анаэробная биодegradация белого фосфора осадком сточных вод. *Материалы Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды»*. Новочебоксарск. 2012. С.118-119.
- [95] Овусу-Африйие К., Миндубаев А.З. Влияние фитомассы амаранта на разложение активным илом белого фосфора в концентрации 1:10000. *Сборник тезисов итоговой научно-образовательной конференции студентов Казанского федерального университета, Казань*. 2012. Т.1. С.26-27.
- [96] Миндубаев А.З., Алимова Ф.К., Ахоссийенагбе С.К., Болормаа Ч., Волошина А.Д., Кулик Н.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г. Возможность анаэробной детоксикации белого фосфора. *Бутлеровские сообщения*. 2013. Т.33. №1. С.22-34.
- [97] Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Яхваров Д.Г. Биологическая деградация белого фосфора: осуществимость и перспективы. *Бутлеровские сообщения*. 2013. Т.33. №2. С.1-17.
- [98] Миндубаев А.З., Минзанова С.Т., Волошина А.Д., Алимова Ф.К., Миронова Л.Г., Кулик Н.В., Болормаа Ч., Ахоссийенагбе С.К., Яхваров Д.Г. Анаэробная детоксикация белого фосфора. *Сборник трудов III Международной научной экологической конференции «Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства»*. Краснодар. 2013. С.80-85.
- [99] Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Кулик Н.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г., Алимова Ф.К., Ахоссийенагбе С.К., Болормаа Ч. Возможность анаэробной биодegradации белого фосфора. *Экологический вестник Северного Кавказа*. 2013. Т.9. №2. С.4-15.
- [100] Миндубаев А.З. «Биодеструкция токсичных веществ как самозащита природы». *Видеолекция в рамках II Всероссийской Интернет-конференции «Грани науки 2013»*. Казань, 2013 г. <http://grani2.kznscience.ru/videolekci/3/>
- [101] Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Кулик Н.В., Ахоссийенагбе С.К., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г., Алимова Ф.К. Детоксикация белого фосфора при помощи микроорганизмов. *Сборник тезисов II Всероссийской Интернет-конференции «Грани науки 2013»*. Казань. 2013. С.436-437.
- [102] Миндубаев А.З., Алимова Ф.К., Ахоссийенагбе С.К., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г. Новое подтверждение биодegradации белого фосфора. *Бутлеровские сообщения*. 2013. Т.36. №10. С.1-12.
- [103] Ахоссийенагбе С.К., Миндубаев А.З. Белый фосфор как новый объект биодegradации. *Студенческий научный журнал «Грани науки»*. 2013. Т.1. №1. С.65-68.
- [104] Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Кулик Н.В., Ахоссийенагбе С.К., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г., Алимова Ф.К. Биотрансформация белого фосфора. *Материалы IX Международной научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Актуальные и новые направления сельскохозяйственной науки»*. Владикавказ. 2013. С.19-20.
- [105] Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Кулик Н.В., Ахоссийенагбе С.К., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г., Алимова Ф.К. Биологическое обезвреживание белого фосфора активным илом очистных сооружений. *Материалы юбилейной научно-практической конференции «Актуальные вопросы и перспективы развития ОАО «Казаньоргсинтез»*, Казань. 2013. С.119-121.
- [106] Миндубаев А.З., Алимова Ф.К., Ахоссийенагбе С.К., Болормаа Ч., Волошина А.Д., Кулик Н.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г. Микробиологическая деградация белого фосфора

- опасного промышленного загрязнителя. *Материалы Молодежного международного форума Россия – Казахстан «Лидерство и инновации в XXI веке: взгляд в будущее в рамках партнерства России и Казахстана» рамках X Форума межрегионального сотрудничества России и Казахстана.* – Екатеринбург. **2013.** С.266-270.
- [107] Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Кулик Н.В., Ахоссийенагбе С.К., Минзанова С. Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г., Алимова Ф.К. Микроорганизмы, устойчивые к белому фосфору. *Материалы III Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды».* – Новочебоксарск. **2013.** С.126-127.
- [108] Ахоссийенагбе С.К., Миндубаев А.З. Зависимость скорости деструкции белого фосфора в осадке сточных вод от интенсивности микробного метаболизма. *Студенческий научный журнал «Грани науки».* **2013.** Т.1. №2. С.58-62.
- [109] Миндубаев А.З., Алимова Ф.К., Ахоссийенагбе С.К., Болормаа Ч., Волошина А.Д., Кулик Н.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г. Микробный метаболизм белого фосфора. *Бутлеровские сообщения.* **2013.** Т.36. №12. С.34-52.
- [110] Миндубаев А.З., Алимова Ф.К., Ахоссийенагбе С.К., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г. Связь между микробным метаболизмом и скоростью деструкции белого фосфора в осадке сточных вод. *Экологический вестник Северного Кавказа.* **2014.** Т.10. №1. С.88-96.
- [111] Миндубаев А.З., Алимова Ф.К., Ахоссийенагбе С.К., Болормаа Ч., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г. Возможность обезвреживания промышленных стоков, содержащих белый фосфор, микрофлорой осадка сточных вод. *Материалы международной научно-практической конференции «Экология и защита окружающей среды», Минск.* **2014.** С.169-173.
- [112] Миндубаев А.З., Ахоссийенагбе С.К., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г., Алимова Ф.К. Подтверждение биодеградации белого фосфора. *Сборник материалов II Всероссийской конференции с международным участием "Современные проблемы химической науки и фармации", Чебоксары.* **2014.** С.85-86.
- [113] Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Кулик Н.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г. Устойчивость микрофлоры ОСВ к белому фосфору в концентрации 0.1% по массе. *Сборник материалов II Всероссийской конференции с международным участием "Современные проблемы химической науки и фармации", Чебоксары.* **2014.** С.87-88.
- [114] Миндубаев А.З., Алимова Ф.К., Ахоссийенагбе С.К., Болормаа Ч., Волошина А.Д., Горбачук Е.В., Кулик Н.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г. Адаптация микроорганизмов к белому фосфору. *Сборник научных трудов II Всероссийской конференции с международным участием «Химия и современность».* Чебоксары. **2014.** С.53-56.
- [115] Ахоссийенагбе С.К., Миндубаев А.З. Поиск метаболитов белого фосфора. *Студенческий научный журнал «Грани науки».* **2014.** Т.2. №1. С.82-87.
- [116] Миндубаев А.З., Алимова Ф.К., Ахоссийенагбе С.К., Волошина А.Д., Горбачук Е.В., Кулик Н.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г. Метаболиты и устойчивая микрофлора в субстратах с содержанием белого фосфора 0.1%. *Бутлеровские сообщения.* **2014.** Т.37. №3. С.67-78.
- [117] Миндубаев А.З., Ахоссийенагбе С.К., Болормаа Ч., Горбачук Е.В. Разложение белого фосфора микроорганизмами. *Сборник научных трудов Республиканской молодежной экологической конференции, Казань.* **2014.** С.74-83.
- [118] Миндубаев А.З., Алимова Ф.К., Ахоссийенагбе С.К., Болормаа Ч., Волошина А.Д., Горбачук Е.В., Кулик Н.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г. Перспективы разложения белого фосфора микроорганизмами осадка сточных вод. *Материалы Международной научно-практической конференции «Всемирный день охраны окружающей среды (Экологические чтения-2014)», Омск.* **2014.** С.149-162.
- [119] Миндубаев А.З. «Биологическая деградация белого фосфора - опасного промышленного загрязнителя». *Видеолекция в рамках III Всероссийской Интернет-конференции «Грани науки 2014».* Казань. **2014.** <http://grani3.kznscience.ru/videolekcii/mindubaev-anton-zufarovich/>.
- [120] Миндубаев А.З., Ахоссийенагбе С.К., Горбачук Е.В., Яхваров Д.Г. Процессы метаболизма белого фосфора. *Сборник тезисов III Всероссийской Интернет-конференции «Грани науки 2014».* Казань. **2014.** С.230-231.
- [121] Миндубаев А.З., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г., Алимова Ф.К., Ахоссийенагбе С.К., Болормаа Ч. Анаэробная детоксикация белого фосфора: потенциальная возможность. *Труды XIV Международного симпозиума «Энергоресурсоэффективность и энергосбережение», Казань.* **2014.** С.555-559.

- [122] Миндубаев А.З., Алимова Ф.К., Ахоссийенагбе С.К., Горбачук Е.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г. Метаболический путь белого фосфора. *Экологический вестник Северного Кавказа*. **2014**. Т.10. №3. С.36-46.
- [123] Болормаа Ч., Сапармырадов К.А., Алимова Ф.К., Миндубаев А.З. Сравнение показателей фитотоксичности, фунгицидной и бактерицидной активности стрептомицетов из различных местообитаний. *Бутлеровские сообщения*. **2014**. Т.38. №6. С.147-152.
- [124] Миндубаев А.З., Алимова Ф.К., Ахоссийенагбе С.К., Болормаа Ч., Волошина А.Д., Горбачук Е.В., Кулик Н.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г. Биодegradация белого фосфора: превращение токсиканта в удобрение. *Материалы Международной научной конференции «Проблемы и перспективы биологического земледелия», п. Рассвет, Ростов-на-Дону*. **2014**. С.188-193.
- [125] Миндубаев А.З., Горбачук Е.В., Ахоссийенагбе С.К., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г. Метаболиты белого фосфора. *Сборник материалов III Всероссийской конференции с международным участием "Современные проблемы химической науки и фармации", Чебоксары*. **2014**. С.44-45.
- [126] Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Кулик Н.В., Яхваров Д.Г. Влияние белого фосфора на строгих анаэробов. *Сборник материалов III Всероссийской конференции с международным участием "Современные проблемы химической науки и фармации", Чебоксары*. **2014**. С.46-47.
- [127] Миндубаев А.З., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г. Влияние концентрации белого фосфора в ОСВ на стандартное отклонение значений метаболической активности микрофлоры. *Сборник материалов III Всероссийской конференции с международным участием "Современные проблемы химической науки и фармации", Чебоксары*. **2014**. С.48-49.
- [128] Миндубаев А.З., Панкова А.В., Алимова Ф.К., Яхваров Д.Г. Определение видовой принадлежности микроорганизмов из субстратов с белым фосфором методом MALDI рибосомных белков. *Сборник материалов III Всероссийской конференции с международным участием "Современные проблемы химической науки и фармации", Чебоксары*. **2014**. С.50.
- [129] Ашихмина Т.Я. Состояние и проблемы обеспечения экологической безопасности хранения и уничтожения химического оружия. *Бутлеровские сообщения*. **2007**. Т.12. №4. С.18-32.
- [130] Винтер М.В., Дедюхина Э.Г., Крыницкая А.Ю. Отходы производства биодизельного топлива как субстрат для культивирования грибов *Mortierella alpina*. *Бутлеровские сообщения*. **2011**. Т.26. №9. С.83-87.
- [131] Иванова М.А., Чикина Н.С., Зенитова Л.А. Ликвидация нефтяных загрязнений. *Бутлеровские сообщения*. **2012**. Т.29. №3. С.1-12.
- [132] Бабкина О.В., Алексеенко К.В., Новиков В.Т., Кучина О.К. Особенности синтеза биодegradируемых полигликолидлактидов. *Бутлеровские сообщения*. **2012**. Т.32. №12. С.31-34.
- [133] Кривенко И.В., Наместников В.В. Анализ способов очистки сточных вод в производстве нитрат-целлюлозных энергетических материалов. *Бутлеровские сообщения*. **2011**. Т.26. №9. С.55-66.
- [134] Миндубаев А.З., Яхваров Д.Г. Биодegradация как метод переработки отходов. Часть 1. Биодegradация ксенобиотиков. *Бутлеровские сообщения*. **2013**. Т.33. №3. С.1-37.
- [135] Миндубаев А.З., Яхваров Д.Г. Биодegradация как метод переработки отходов. Часть 2. Взгляд на проблему. Являются ли ксенобиотики ксенобиотиками? *Бутлеровские сообщения*. **2013**. Т.34. №4. С.1-20.