

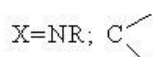
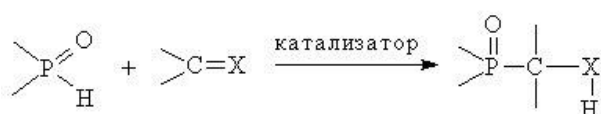
Аркадий Николаевич Пудовик



15.03.1916 - 23.02.2006

Аркадий Николаевич Пудовик – ученик А.Е. и Б.А. Арбузовых, один из наиболее ярких представителей современной Казанской химической школы, автор большого числа основополагающих работ в области химии фосфорорганических соединений, которые по оригинальности своих идей, фундаментальности полученных результатов являются классическими и вошли в золотой фонд Российской и мировой химической науки. Продолжатель дела своих учителей академиков А.Е. и Б.А. Арбузовых Аркадий Николаевич Пудовик создал свою оригинальную школу, превратившуюся в один из широко известных в мире научных и учебных центров в области органической химии фосфора. Разработанные им многие новые синтетические пути получили широкое распространение в химии фосфорорганических соединений. Они стали достоянием всех химиков-фосфороргаников, использующих их для синтеза разнообразных классов фосфорорганических соединений, обладающих практически полезными свойствами.

В 1947 г. А.Н. Пудовик, изучая взаимодействие метоксихлорпентенов с диалкилфосфитом натрия, установил возможность присоединения кислых фосфитов по кратной С=C связи алкенилфосфонатов. Это наблюдение положило начало разработки новой обширной области химии фосфорорганических соединений (ФОС), которая связана с реакциями присоединения неполных эфиров кислот трехвалентного фосфора – гидрофосфорильных соединений (ГФС) и их тиоаналогов к ненасыщенным реагентам с гомо- и гетероатомными кратными связями. Наряду с реакциями Арбузова и Михаэлиса-Беккера, присоединение ГФС к непредельным системам, получившее название реакция Пудовика,



представляет собой уникальный метод создания ФОС с новой связью фосфор-углерод и прочно вошла в синтетическую практику. Многообразие синтетических возможностей реакции Пудовика было продемонстрировано им на широком круге фосфорсодержащих реагентов и их непредельных партнеров. Без преувеличения можно сказать, что она заняла одно из главенствующих положений в современной фосфорорганической химии. В процессе изучения этой реакции были найдены новые типы перегруппировок – фосфонат-фосфатная, аминофосфонат-аминофосфатная, связанные с внедрением в связь Р–С кислорода или азота α-гидрокси(или амина) группы. Изучение реакций присоединения дитиокислот к непредельным соединениям, которое было начато А.Н.Пудовиком с сотр. в начале 60-х годов, позволило установить основные закономерности взаимосвязи структуры и реакционной способности дитиофосфатов.

Весьма плодотворной и, как затем оказалось, имеющей далеко идущие последствия, стала высказанная и реализованная А.Н. Пудовиком идея использования фосфорорганических аналогов β-дикарбонильных соединений. α-Фосфорилированные карбанионы, генерируемые из замещенных алкилфосфонатов, вступают в реакции присоединения к непредельным электрофильным реагентам по типу реакции Михаэля, а также в реакции конденсации, аналогичные реакциям Кновенагеля. Эти синтетические методы широко используются для синтеза функционализированных насыщенных и непредельных фосфонатов. Однако наибольшее развитие получили реакция РО-олефинирования – взаимодействие фосфонатов с альдегидами и кетонами, которое в зависимости от строения реагентов и условий реакции приводит к образованию алкенов или их фосфорилированных аналогов.

Весом вклад А.Н. Пудовика в изучение взаимодействия производных трехвалентного фосфора с электрофильными реагентами – различных вариантов неклассической реакции Арбузова. Во взаимодействие с электрофильными реагентами был вовлечен широкий круг органических производных Р(III) – фосфитов и их аналогов, тиофосфитов, амидофосфитов, ацилфосфитов, изоцианатов Р(III) и др. В результате получены данные о механизме их протекания, выявлены новые типы перегруппировок, показаны необычайно широкие возможности синтеза различных классов и типов ФОС.

Уже на раннем этапе исследования реакций присоединения ГФС А.Н. Пудовик столкнулся с ранее неизвестным процессом взаимодействия алкенилфосфонатов с нуклеофилами. Впоследствии им было показано, что эфиры винилфосфоновой кислоты присоединяют всевозможные нуклеофильные реагенты против правила Марковникова. По аналогии с реакцией цианэтилирования найденный метод синтеза β-функционализированных алкилфосфонатов был назван реакцией фосфонэтилирования. Метод был распространен на многочисленные α- и β-замещенные алкенил-, кето-, имино-, эпоксифосфонаты. Нуклеофильные реакции присоединения к алкенилфосфонатам и α-фосфонатам осуществляются по более электрофильной α,β-двойной связи, что свидетельствует об акцепторном β-ориентирующем характере фосфорорганических заместителей с Р(III)- и Р(IV)-атомами. А.Н. Пудовиком с сотр. были проведены систематические исследования реакций диполярного циклоприсоединения, которые при участии diaзосоединений приводят, в зависимости от строения реагентов и условий реакции, к фосфорилированным циклопропанам или пиразолинам. Особенно разнообразны возможности использования реакций циклоприсоединения с участием алкенил- и алкинилфосфонатов. Взаимодействие последних с ариламидами, диазоалканами, диазоуксусным эфиром, N-фениленсидноном, нитроном позволили синтезировать большой ряд фосфорилированных азотистых гетероциклов – азиридинов, пиразолов, инденов, изоксазолинов, пирролидинов, а также соединений ациклического ряда – фосфинилзамещенных енаминов, диазоанилинов.

Последние два десятилетия А.Н. Пудовик с сотр. большое внимание уделяли развитию химии гетероциклических производных фосфора. В результате фосфорилирования алканоламинов, алкилендиаминов, орто-функционально замещенных ароматических аминов разработаны

простые оригинальные методы синтеза разнообразных насыщенных и непредельных гетероциклических производных P(III), P(IV), P(V), P(VI), включенных в пяти-, шести-, восьмичленные циклы, спиро- и полициклические системы. С широким использованием физико-химических и кинетических методов было показано, что включение атома фосфора в диоксафосфолановое кольцо имеет следствием снижение нуклеофильных свойств атома P(III), резкое увеличение кислотности циклических фосфитов, дитиофосфитов и циклофосфорилированных карбоновых кислот, уменьшение устойчивости образуемых ими комплексов и изменение других свойств. Циклофосфиты вступают в несвойственные ациклическим фосфористым кислотам электрофильные реакции присоединения, алкилирования диазаалканами и др.

Одним из первых в стране А.Н. Пудовик начал исследования в области синтеза и изучения свойств фосфорсодержащих полимеров, которые развивались в трех направлениях: полимеризация и сополимеризация непредельных ФОС, поликонденсация бифункциональных ФОС и полимер-аналогичные реакции, включающие функционализацию фосфорорганических олигомеров или присоединение ФОС к ненасыщенным полиэфирам.

Заметное место в обширном круге интересов А.Н. Пудовика занимают исследования пространственной и электронной структуры ФОС, их комплексообразующих свойств.

Наряду с теоретическими исследованиями, А.Н. Пудовик постоянно уделял внимание возможностям использования научных разработок в народном хозяйстве. С его участием разработаны эффективные препараты – МЕФОПРАН – средство для лечения сельскохозяйственных животных, ЭТИЛСИДИФОН – дезодорирующее средство, УСКОФОС и ТРИДИФОС – эффективные ускорители вулканизации каучуков общего и специального назначения. Выявлены и исследованы вещества, обладающие высокой радиопротекторной, антивирусной, пестицидной активностью.

Аркадий Николаевич родился в г. Цивильске (ныне в Республике Чувашия), в 1938 г. окончил Казанский университет, работал на Казанском заводе синтетического каучука им. С.М. Кированачальником группы ЦЗЛ. В 1941–45 — на оборонном предприятии (завод № 16), одновременно в заочной аспирантуре КГУ. С 1946 г. Аркадий Николаевич работал в Казанском университете, где в 1951 г. защитил докторскую диссертацию. С самого начала организации Казанского филиала АН СССР он стал сотрудником Химического института (1946-1964 гг.), затем ИОФХ, директором которого был в 1971-1989 гг. (с 1989 г. - советник дирекции ИОФХ). Одновременно до 1988 г. Аркадий Николаевич продолжал заведовать в КГУ кафедрой химии полимеров.

Научную работу А.Н.Пудовик успешно сочетал с общественной деятельностью. С 1964 по 1969 год он был председателем Татарского республиканского правления ВХО им. Д.И. Менделеева, являлся членом редколлегий российских и международных журналов, экспертной комиссии по химии ВАК, научного Совета по химии элементоорганических соединений, председателем специализированных советов при КГУ. Большое внимание А.Н.Пудовик уделял подготовке научных кадров; он был почетным Соросовским профессором. За 60 лет научной деятельности А.Н. Пудовиком опубликовано более 1400 научных работ, 3 монографии и 20 обзоров. Под его руководством выполнено и защищено свыше 70 кандидатских диссертаций, 20 его учеников стали докторами наук. С 1964 г. он был чл.-корреспондент АН СССР (1964 г.), с 1991 - почетным академиком АН Татарстана.

Текст составлен по материалам страниц:

<http://iopc.ru/news/news/16.html> ; <http://iopc.ru/document/1368001843.html> :

<http://www.antat.ru/ru/staff/5877/>

Юбилейные статьи и памятные тексты:

[А.И. Коновалов, Аркадий Николаевич Пудовик. К 85-летию со дня рождения.](#) Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - Ежегодник (2001-2002). Казань: ФизтехПресс, 2003, с.77-78

[90-летие А.Н. Пудовика.](#) Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - Ежегодник (2006). Казань: ФизтехПресс, 2008, с. 50

[И.В. Коновалова, Г.В. Романов, Э.А. Ишмаева, Воспоминания учеников А.Н. Пудовика.](#) Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - Ежегодник (2006). Казань: ФизтехПресс, 2008, с. 51-55

Список основных публикаций:

1. А.Н.Пудовик, И.В.Гурьянова, Э.А.Ишмаева. Реакции присоединения фосфорсодержащих соединений с подвижным атомом водорода. Реакции и методы исследования органических соединений. Книга 19. "Химия". М. 1968.
2. А.Н.Пудовик, И.В.Коновалова, Э.А.Ишмаева. Реакции и методы исследования органических соединений. Книга 23. "Химия". М. 1973.
3. A.N.Pudovik. The addition of incomplete esters of phosphorus acids to multiply bonds. The phosphonate-phosphate rearrangement. *Chimie organique du phosphore*. N182. 1970. 145-153.
4. А.Н.Пудовик, Э.С.Батыева, О.Г.Синяшин. Тиопроизводные кислот трехвалентного фосфора. Москва. Наука. 1990. 176с.
5. А.Н.Пудовик, Р.М.Камалов, М.Г.Зимин. Изотиоцианаты кислот фосфора, фосфорилированные тиокарбаматы и тиомочевины. *Успехи химии*. 1985. Т. 54. С. 2044-2063.
6. А.Н.Пудовик, В.И.Галкин, И.В.Галкина, Р.А.Черкасов. Кинетические закономерности реакции Пудовика в ряду замещенных халконов. *Докл. АН СССР*. 1990. Т. 314. № 6. С. 1408.
7. А.Н.Пудовик, В.Ф.Миронов, И.В.Коновалова и др. К механизму реакции галогенфосфоранов с ацетоном и диацетилом. *Докл.АН СССР*. 1995. Т. 324. № 2. С. 213.
8. А.Н.Пудовик, Р.А.Черкасов, В.В.Овчинников, М.А.Пудовик. Реакционная способность 1,3,2-дигетерофосфоланов и фосфоринанов с 4-координированным атомом фосфора. *Успехи химии*. 1982. Т. 41. Вып. 8. С. 1305-1336.
9. A.N.Pudovik, M.G.Zimin. *Pure and Appl. Chem*. 1980. Vol. 52. N 4. P. 989-1011.
10. R.A.Cherkasov, G.A.Kutyrev, A.N.Pudovik. Organothiophosphorus reagents in organic synthesis. *Tetrahedron*. 1985. Vol. 41. N 13. P.2567-2624.
11. A.N.Pudovik, I.V.Konovalova, L.M.Burnaeva. Reactions of Isocyanato- and Substituted Methyleneamino-Phosphine Derivatives with Compound Containing Multiple bonds. *Synthesis*. 1986. N 10. P. 793-804.
12. М.А.Пудовик, В.В.Овчинников, Р.А.Черкасов. Реакционная способность 1,3,2-дигетерофосфоланов с трехкоординированным атомом фосфора. *Успехи химии*. 1983. Т. 52. Вып.4. С.640-669.
13. V.V.Ovchinnikov, V.F.Toropova, A.A.Garifzyanov, R.A.Cherkasov, A.N.Pudovik. *Phosphorus and Sulfur*. 1985. Vol. 22. N 2. P. 199-210.
14. A.N.Pudovik, A.R.Burilov, I.L.Nikolaeva, Y.A.Drozдова, D.V.Cherepashkin, A.A.Barulin Synthesis and properties of phosphorylated and silylated α -mercaptocarbonyl compounds. *Phosphorus and Sulfur*. 1990. V. 49/50. P. 219-222.

15. A.N.Pudovik, R.M.Kamalov, G.S.Stepanov, N.A.Hailova, R.A.Cherkasov, M.A.Pudovik. Thiocyanic acid derivatives in organophosphorus synthesis. *Phosphorus and Sulfur*. 1990 49/50. N 1-4. P. 93-96.
16. A.N.Pudovik, R.M.Kamalov, D.S.Stepanov, L.F.Chertanova, A.A.Gazikasheva, I.A.Litvinov, M.A.Pudovik. Reactions of aminophosphines with alkylthiocyanates. 1,2-Bis[(phosphoranylidene)amino]tetracyanoethanes and N-alkyldicyanomethyl-N-(hexaethyltriaminophosphoranylidene)-cyanoforamidines. *Phosphorus and Sulfur*. 1992. V. 68. S. 227-240.
17. A.N.Pudovik, R.M.Kamalov, G.S.Stepanov, L.F.Chertanova, A.A.Gazikasheva, M.A.Pudovik. Synthesis of N,P,S,Se-containing mono- and bicyclies in reactions of isothiocyanato- and diisothiocyanato(di)chloromethyl(thio)phosphonates with hydrosulfur(seleno)compounds. *Heteroatomic chemistry*. 1992. V. 3. N 2. P. 115-125.
18. A.N.Pudovik, Ya.A.Drozdova, A.R.Burilov, R.M.Gainullin, A.V.II'yasov, M.A.Pudovik. An unusual properties of benzyl diphenylphosphonite in reactions with various electrophilic agents. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1993. V. 66. N 2. P. 506-509.
19. A.N.Pudovik, M.K.Kadirov, V.I.Morozov, R.M.Kamalov, G.S.Stepanov, A.V.II'yasov, M.A.Pudovik. ESR-study of the stable phosphoranylidenamino(dicyano)methyl radicals, resulting from reversible thermal homolysis of 1,2-bis(phosphoranylidenamino)tetracyanoethanes. *Phosphorus and Sulfur*. 1992. V. 68. S. 247-252.
20. A.N.Pudovik, R.M.Kamalov, G.S.Stepanov, M.A.Pudovik. Reaction of halidemethyldithio- and selenothiophosphonic acids with alkylthiocyanates – a novel method of synthesizing P,N,S,Se-containing 5-membered heterocycles. *Phosphorus and Sulfur*. 1996. V. 111. P. 154.