

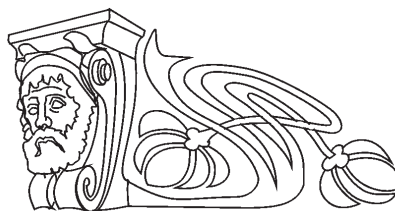


УДК 54.057:543.63

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА КИСЛЫХ ЭФИРОВ МЕТИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Н. С. Денисов, Р. С. Тумский

Саратовский государственный университет  
E-mail: rome.ru@yandex.ru



Выявлены особенности синтеза кислых эфиров метилфосфоновой кислоты для последующего использования их в системе химико-аналитического контроля окружающей среды.

**Ключевые слова:** O-изопропилметилфосфонат, O-изобутилметилфосфонат, O-пинаколилметилфосфонат, метилфосфоновая кислота.

### The Peculiarities of Synthesis of Acid Esters of Methylphosphonic Acid

N. S. Denisov, R. S. Tumskiy

The peculiarities of synthesis of acid esters of methylphosphonic acid for further use in the system of chemical and analytical control of the environment have been discovered.

**Key words:** O-isopropylmethylphosphonate, O-isobutylmethylphosphonate, O-pinacolmethylphosphonate, methylphosphonic acid.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-26-29

### Введение

Анализ ряда доступных работ [1, 2] показал, что объекты окружающей среды (вода, почва, битумно-солевые массы) содержат продукты деструкции фосфорорганических веществ: метилфосфоновую кислоту и её производные – кислые эфиры и диэфиры. В настоящее время производные фосфоновых кислот (алкилфосфонаты) достаточно широко используются в промышленности, в теплоэнергетике, в нефте- и газодобыче, а также при нефтепереработке с целью предотвращения гипсовых отложений в трубопроводах. В то же время в работе [2] показано, что метилфосфоновая кислота и её производные – кислые эфиры и диэфиры являются продуктами переработки (деструкции) отравляющих веществ нервно-паралитического действия, аналитический контроль которых в окружающей среде необходимо проводить. В связи с этим для качественного аналитического контроля состояния окружающей среды необходимы калибровочные эталонные образцы – своего рода

маркеры. Диалкилметилфосфонаты, являющиеся производными метилфосфоновой кислоты, прекрасно отвечают требованиям, предъявляемым к химическим маркерам фосфорорганических веществ. При этом следует учитывать, что в присутствии воды диалкилметилфосфонаты гидролизуются с образованием моноалкилметилфосфонатов и далее до метилфосфоновой кислоты. Именно моноалкилметилфосфонаты и метилфосфоновую кислоту можно считать наиболее «долгоживущими» маркерами фосфорорганических веществ [1].

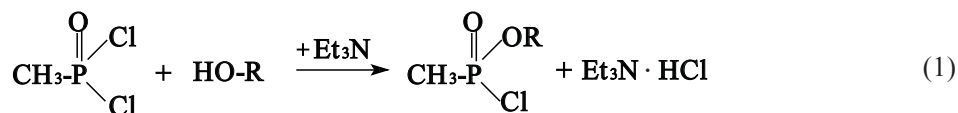
Цель настоящей работы – отработка методики синтеза эталонных маркерных образцов кислых эфиров метилфосфоновой кислоты для последующего использования их в системе химико-аналитического контроля окружающей среды.

Синтез кислых эфиров (O-изопропилметилфосфонат, O-изобутилметилфосфонат, O-пинаколилметилфосфонат) метилфосфоновой кислоты, являющихся объектом наших исследований, в открытой доступной литературе не описан.

### Экспериментальная часть

Кислые эфиры метилфосфоновой кислоты относятся к одному классу веществ и их синтез возможен по схожим аналогичным реакциям [3].

Наиболее оптимальным представляется синтез с использованием в качестве исходного реагента дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты (МРК). На первой стадии происходит взаимодействие с соответствующим спиртом с образованием хлорэфира, на второй – гидролиз хлорэфира в присутствии муравьиной кислоты до соответствующих кислых эфиров метилфосфоновой кислоты. Хлорэфиры МФК получали взаимодействием дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты со спиртами в среде диэтилового эфира с использованием триэтиламина в качестве акцептора хлористого водорода по схеме (1):





Синтез кислых эфиров осуществляли в реакторе, снабженном мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой в эквимолярном соотношении ингредиентов. В реактор загружали 0,1–0,2 моля дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты, добавляли 150–200 см<sup>3</sup> абсолютного эфира, охлаждали раствор до –5°С и при перемешивании добавляли смесь соответствующего спирта и триэтиламина, взятых в эквимолярных дихлорангидриду коли-

чествах, с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала 5°С. После добавления всей смеси реакцию массу перемешивали дополнительно 0,5 ч при комнатной температуре и далее кипятили 1–2 часа. Охлажденную реакцию смесь фильтровали. Осадок и реактор промывали абсолютным эфиром, эфир упаривали, остаток перегоняли в вакууме. Выход и температуры кипения синтезированных хлорэфиров метилфосфоновой кислоты приведены в табл. 1.

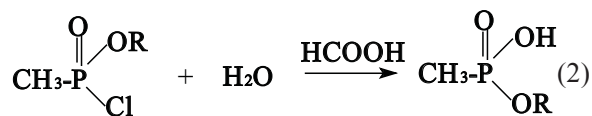
Таблица 1

Выход и температуры кипения хлорэфиров метилфосфоновой кислоты

Соединение	Выход, %	T <sub>кип</sub> , °С / мм рт. ст.
Изопропилхлорметилфосфонат	70–80	39–41 / 1
Изобутилхлорметилфосфонат	75–90	54–57 / 1
Пинаколилхлорметилфосфонат	50–60	61–64 / 1

В отличие от изопропилового и изобутилового спиртов, взаимодействие пинаколилового спирта целесообразно проводить в бензоле с кипячением в течение 2–3 часов. Более низкая скорость реакции дихлорангидрида с пинаколиловым спиртом, вероятно, обусловлена стехиометрическим фактором.

Кислые эфиры метилфосфоновой кислоты получали гидролизом соответствующих хлорэфиров метилфосфоновой кислоты 75–80%-ным раствором муравьиной кислоты по схеме (2):



В реактор, снабженный обратным холодильником, капельной воронкой, термометром и механической мешалкой, помещали 4,6 г (0,1 моль) 75–85%-ной муравьиной кислоты и при перемешивании прикапывали 0,1 моль

хлорэфира метилфосфоновой кислоты в течение 15 минут. Температуру реакции при этом поддерживали за счет выделяющегося тепла реакции в пределах 70°С, затем реакцию смесь нагревали при 100–120°С в течение 30 мин и перегоняли в вакууме.

### Результаты и их обсуждение

Результаты практического выхода и некоторые физико-химические характеристики синтезированных кислых эфиров метилфосфоновой кислоты, полученные нами, приведены в табл. 2. Кислые эфиры метилфосфоновой кислоты представляют собой бесцветные маслянистые жидкости. Качественный состав синтезированных образцов наглядно иллюстрируется хроматограммами: О-изопропилметилфосфоната, О-изобутилметилфосфоната, О-пинаколилметилфосфоната, представленными на рис. 1–3.

Таблица 2

Практический выход и некоторые физико-химические характеристики синтезированных кислых эфиров метилфосфоновой кислоты

Соединение	Практический выход, %	Средняя массовая доля основного вещества, %	T <sub>кип</sub> , °С / мм рт. ст.	Коэффициент преломления n <sub>20</sub> <sup>d</sup>	Плотность d <sub>4</sub> <sup>t</sup> , г/см <sup>3</sup>
О-изопропилметилфосфонат	70–80	96,70	127–131 / 1	1,4148 <sup>22</sup>	1,092 <sup>18</sup>
О-изобутилметилфосфонат	80–90	95,65	139–141 / 1	1,4274 <sup>18</sup>	1,041 <sup>18</sup>
О-пинаколилметилфосфонат	50–60	99,45	159–161 / 1	1,4334 <sup>24</sup>	1,030 <sup>22</sup>

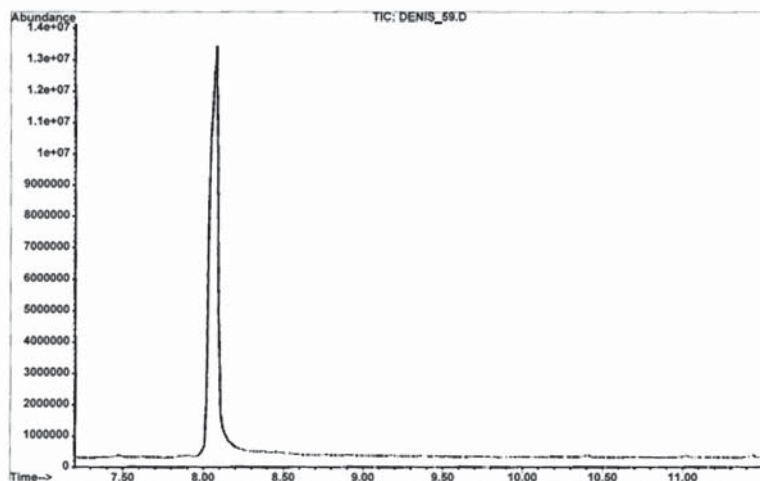


Рис. 1. Хроматограмма синтезированного образца О-изобутил-метил-фосфоната (время выхода продукта 8,06 мин)

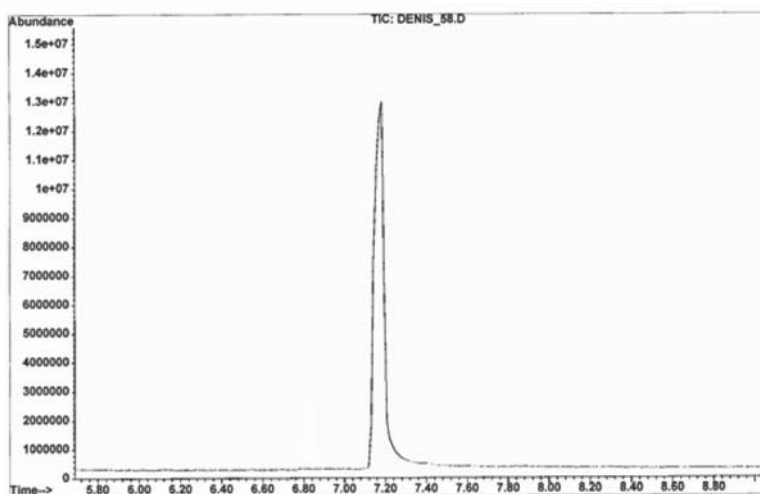


Рис. 2. Хроматограмма синтезированного образца О-изопропил-метил-фосфоната (время выхода продукта 7,2 мин)

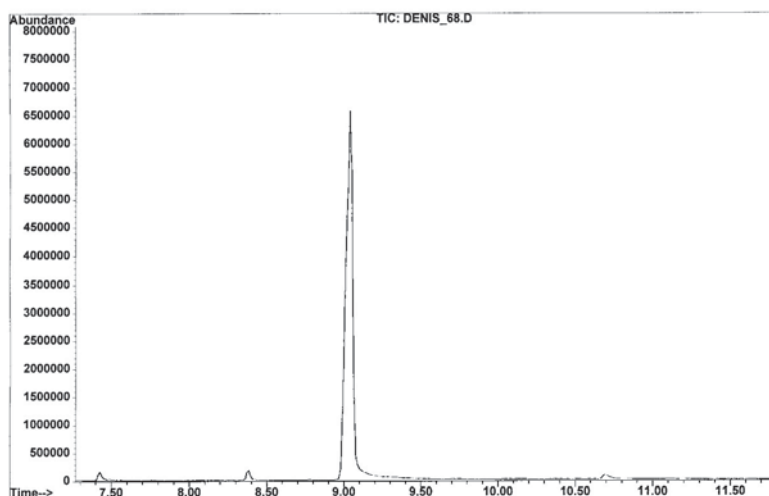


Рис. 3. Хроматограмма синтезированного образца О-пинаколил-метил-фосфоната (время выхода продукта 9,03 мин)



Анализ хроматограмм синтезированных кислых эфиров метилфосфоновой кислоты, приведённых на рис. 1–3, свидетельствует о достаточной чистоте синтезированных кислых эфиров метилфосфоновой кислоты и об отсутствии в их составе возможных технологических примесей в виде симметричных эфиров и пиррофосфонатов. Синтезированные по представленной методике кислые эфиры метилфосфоновой кислоты в целях единства измерений могут быть рекомендованы к использованию в качестве маркерных эталонных образцов в системе аналитического контроля.

УДК 543.554.4

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ОСНОВНОГО ВЕЩЕСТВА В ОБРАЗЦАХ ДИАЛКИЛМЕТИЛФОСФОНАТОВ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

В. З. Угланова, Н. С. Денисов

Саратовский государственный университет  
E-mail: UglanovaVZ@mail.ru, mr.DenisovNS@mail.ru

Представлена методика определения массовой доли основного вещества в образцах диалкилметилфосфонатов методом автоматического потенциометрического титрования. Проведено сравнение с аттестованным методом визуального титрования. Показано, что преимуществом данного метода являются возможность автоматизации анализа, уменьшение массы навески, постоянный и точный объем капли титранта, сокращение времени определения, исключение использования химических индикаторов, улучшение прецизионности определения. Разработанная методика может быть рекомендована для государственной метрологической аттестации и внедрения на объекты гражданской и военной промышленности

**Ключевые слова:** потенциометрическое титрование, диалкилметилфосфонаты, определение массовой доли основного вещества.

### Mass Fraction Evaluation of the Basic Substance in Dialkyl Methylphosphonate Samples by Potentiometric Titration

V. Z. Uglanova, N. S. Denisov

A technique for the mass fraction evaluation of the basic substance in dialkyl methylphosphonate samples by automatic potentiometric titration is presented. A comparison was made with a certified technique of visual titration. Several advantages of our method are shown: the ability to automate analysis, a reduced sample weight, a constant and precise volume of a titrant drop, a reduced detection time, avoiding the use of chemical indicators, an improved precision of analysis. The developed method can be recommended for state metrological certification and introduction into civil and military industries.

### Список литературы

1. Савельева Е. И., Зенкевич И. Г., Кузнецова Т. А., Радилев А. С., Пишеничная Г. В. Исследование продуктов превращений фосфорорганических отравляющих веществ методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии // Рос. хим. журн. 2002. Т. XLVI, вып. 6. С. 82–91.
2. Киреев А. Ф., Рыбальченко И. В., Савчук В. И. Определение алкилфосфатов в объектах окружающей среды // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55, № 9. С. 933–941.
3. Кирби А., Уоррен С. Органическая химия фосфора / пер. с англ. ; под ред. А. Н. Пудовика. М. : Мир, 1971. 403 с.



**Key words:** potentiometric titration, dialkyl methylphosphonates, analysis of the basic substance.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-29-35

### Введение

В современном мире используется большое количество новых, не имеющих аналогов в природе, органических веществ, которые являются прямым или косвенным продуктом хозяйственной деятельности человека. К ним относят сельскохозяйственные пестициды, полиароматические углеводороды, красители, пищевые добавки, химические отравляющие вещества, продукты их деструкции и т.д. Попадая в окружающую природную среду, они нарушают обмен веществ, вызывают аллергические реакции, снижают иммунитет, изменяют наследственные признаки, могут приводить к гибели организмов. Поэтому обеспечение экологической безопасности деятельности объектов промышленного и военного назначения и осуществление мониторинга окружающей среды являются важной задачей специалистов разных областей науки (экологов, биологов, химиков).

Среди загрязняющих веществ определенное место занимают фосфорорганические соединения (ФОС): фторангидриды, эфиры метилфосфоновой кислоты, соли аминометилфосфоновых кислот (ингибиторы коррозии),