

**Современные альтернативы изготовления  
государственных стандартных образцов  
состава продуктов деструкции  
фосфорорганических отравляющих веществ**

© 2016. И. Х. Ильясов, к. х. н., с. н. с., Д. О. Веткин, к. х. н., с. н. с.,  
В. Г. Мандыч, к. т. н., профессор, первый заместитель начальника,  
И. Н. Исаев, к. х. н., доцент, начальник научно-исследовательского отдела,  
Д. С. Дубровский, м. н. с., С. Н. Кобцов, к. х. н., н. с., К. В. Андреев, м. н. с.,  
Федеральное управление по безопасному хранению и уничтожению химического оружия,  
115487, Россия, г. Москва, ул. Садовники, д. 4 а  
e-mail: stask@bk.ru, fubhuho@mail.ru

Государственные стандартные образцы (ГСО) состава продуктов деструкции отравляющих веществ необходимы не только для контроля процессов уничтожения химического оружия, но и для экологического мониторинга состояния окружающей среды в районах расположения объектов по уничтожению химического оружия.

К продуктам деструкции фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ) относятся, в частности, моноалкиловые эфиры метилфосфоновой кислоты и некоторые пирометилфосфонаты.

Представляется актуальным изготовление ГСО состава продуктов деструкции ФОВ, минуя стадии получения их токсичных промежуточных соединений.

Предложен способ синтеза дихлорангидрида пирометилфосфоновой кислоты и возможность его использования для синтеза производных пирометилфосфоновой кислоты и метилфосфоновой кислоты для изготовления ГСО состава продуктов деструкции фосфорорганических отравляющих веществ.

**Ключевые слова:** государственные стандартные образцы, фосфорорганические отравляющие вещества, продукты деструкции, способы синтеза

**Contemporary alternatives to state standard samples  
of the composition of organophosphorus degradation products**

I. Kh. Ilyasov, D. O. Vetkin, V. G. Mandych, I. N. Isaev,  
D. S. Dubrovskiy, S. N. Kobtsov, K. V. Andreyev,  
Federal Directorate for Safe Storage and Destruction of Chemical Weapons,  
4a St. Sadovniki, Moscow, Russia, 115487,  
e-mail: stask@bk.ru, fubhuho@mail.ru

State standard reference samples (SSRS) of poisonous substances destruction products are needed not only for control over the processes of chemical weapons destruction but also for ecological monitoring of the environment in the vicinity of chemical weapons destruction plants.

Products of organophosphorous poisons destruction (OPP) include monoalkyl esters of methylphosphonic acid and some pyromethylphosphonates.

It is topical to prepare SSRS of OPP destruction products, omitting the states of generating their toxic interstitial compounds.

A way of synthesis of pyromethylphosphonic acid dichloride is suggested as well as the possibility of its use for the synthesis of pyromethylphosphone acid compounds and methylphosphonic acid for preparing SSRS of organophosphorous substances destruction products.

**Keywords:** State standard reference samples, organophosphorous poisons, destruction products, ways of synthesis.

Государственные стандартные образцы (ГСО) состава продуктов деструкции (ПД) фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ), к которым, в частности, относятся моноалкиловые эфиры метилфосфоновой кислоты (МФК) и некоторые пирометилфосфонаты, необходимы не только для контроля процессов уничтожения химического оружия (ХО), но и для экологического мониторинга состояния окружающей среды в районах расположения объектов по уничтожению ХО [1–3].

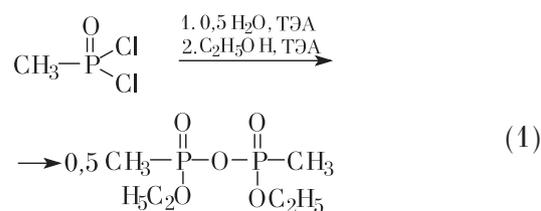
Изготовление ГСО состава ПД ФОВ связано с непосредственным синтезом, выделением и очисткой достаточно токсичных промежуточных соединений, например, соответствующих хлорсодержащих аналогов ФОВ. Таким образом, разработка простых и безопасных способов синтеза ПД ФОВ, минуя стадии получения токсичных соединений, для изготовления ГСО их состава является актуальной задачей.

Пирометилфосфоновая кислота относится к известному фосфорорганическому соединению и является одним из промежуточных продуктов получения дихлорангида метилфосфоновой кислоты (ДХА МФК), являющегося основой производства ФОВ и их ПД.

Сведения о способах синтеза, физико-химических свойствах и применении дихлорангида пирометилфосфоновой кислоты (ДХА ПМФК) в качестве исходного соединения для синтеза ПД ФОВ в научно-технической литературе отсутствуют.

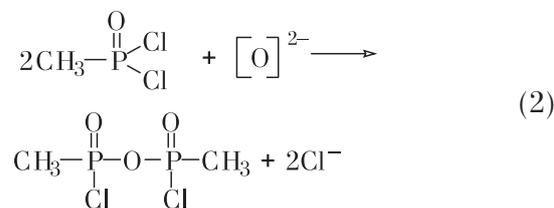
В предложенном способе [4] получения пирометилфосфонатов последовательной обработкой ДХА МФК водой и спиртами в присутствии триэтиламина (ТЭА), например,

по схеме 1, на первой стадии предполагается образование промежуточного ДХА ПМФК:



Многочисленное воспроизведение процесса с изобутанолом показало значительное содержание в реакционных массах (РМ) метилфосфоновой кислоты, О-изобутилметилфосфоната и О,О'-диизобутилметилфосфоната. Выходы целевого О,О'-диизобутилпирометилфосфоната не превышали 50%. В связи с этим целесообразно было выделить ДХА ПМФК в индивидуальном состоянии и исследовать его взаимодействие со спиртами и другими нуклеофильными реагентами.

ДХА ПМФК (бесцветная жидкость,  $T_{\text{кип.}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}/30 \text{ мм}$ ) был выделен с высоким выходом фракционированием РМ, полученных нагреванием смесей ДХА МФК с известными конденсирующими агентами:



На рисунках 1–4 представлены спектры ПМР и ЯМР  $\text{P}^{31}$  (10%-ные растворы в  $\text{CDCl}_3$ ,

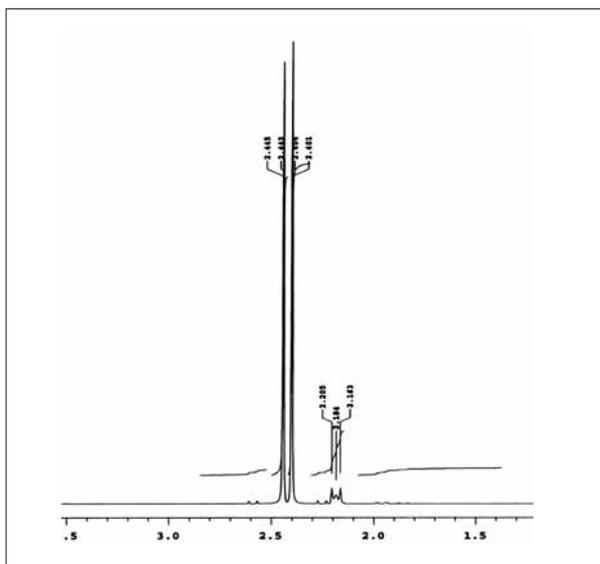


Рис. 1. Спектр ПМР исходного ДХА МФК

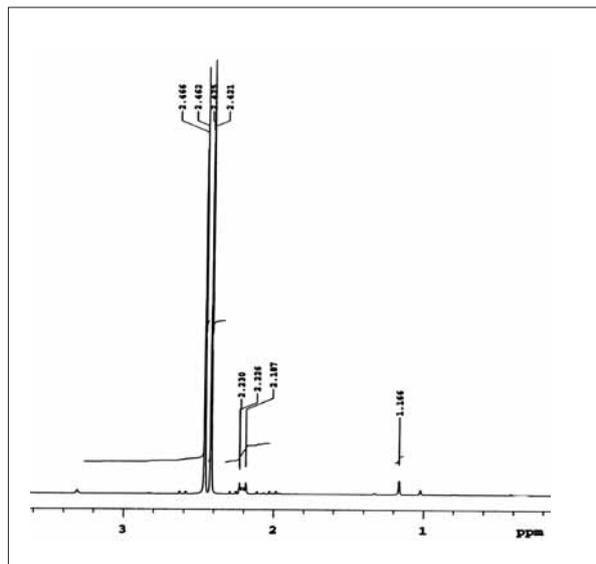


Рис. 2. Спектр ПМР исследуемого соединения (ДХА ПМФК)

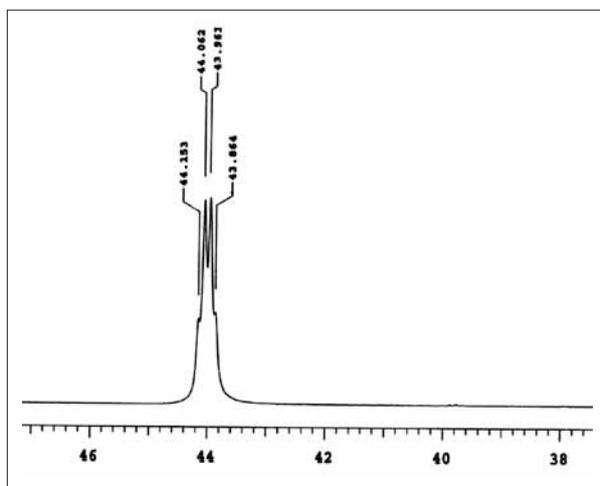


Рис. 3. Спектр ЯМР  $P^{31}$  исходного ДХА МФК

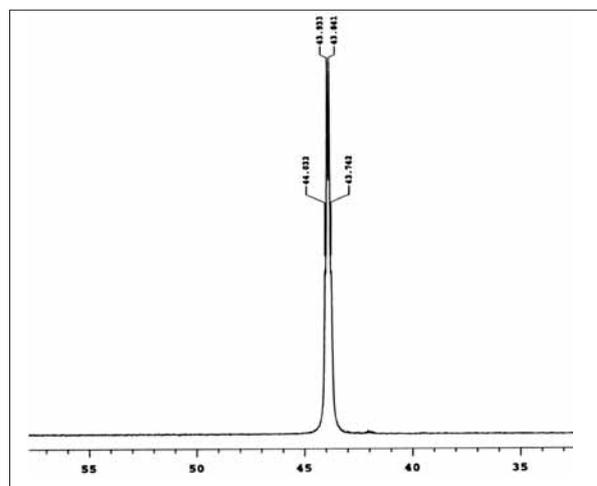


Рис. 4. Спектр ЯМР  $P^{31}$  исследуемого соединения (ДХА ПМФК)

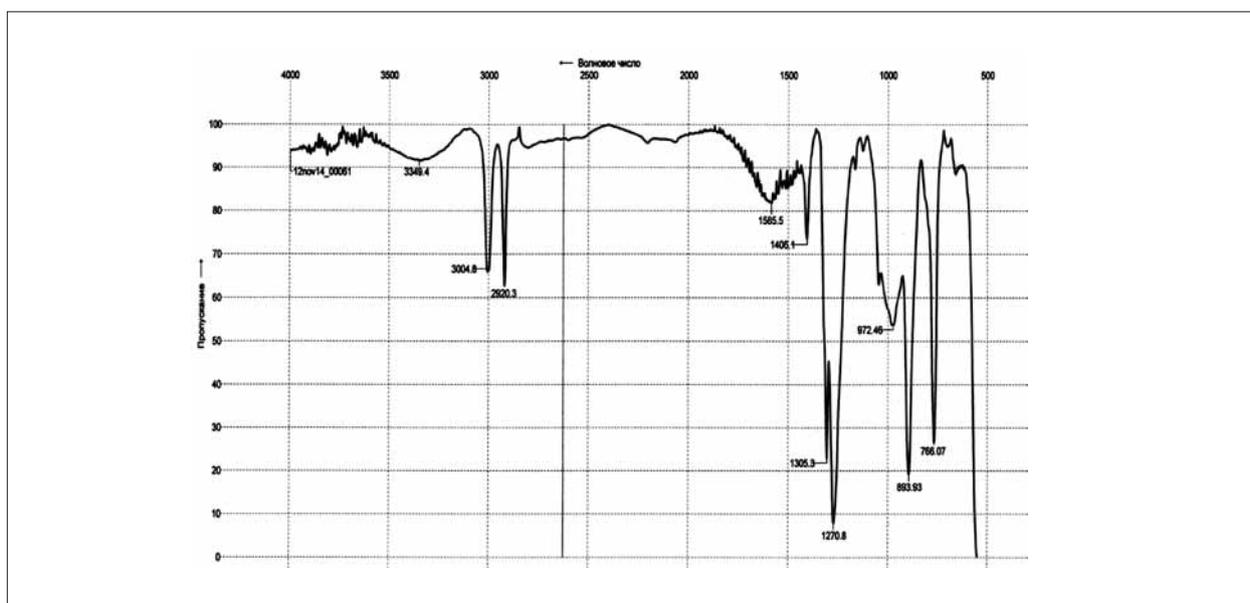


Рис. 5. ИК-спектр исследуемого соединения (ДХА ПМФК)

внутренний эталон – тетраметилсилан, внешний эталон – 10%-ная ортофосфорная кислота) исследуемого ДХА ПМФК и ДХА МФК, взятого для сравнения.

Анализ рисунков 1–4 показывает, что виды сигналов в спектрах ПМР и ЯМР  $P^{31}$  согласуются с общими представлениями. Значения химических сдвигов ( $\delta$ , м.д.) и констант спин-спинового взаимодействия ( $J_{P-H}$ , Гц) протонов и атомов фосфора в ДХА МФК и ДХА ПМФК близки и находятся в пределах погрешности определения, что не позволяет строго отнести полученное соединение к ДХА ПМФК. Тем не менее, это не исключает того, что практически одинаковые значения химических сдвигов атомов, особенно фосфора, являются признаком, например, близкой электрофильности атомов фосфора в ДХА МФК и в ДХА ПМФК.

На рисунках 5–6 представлены ИК-спектры ДХА ПМФК и ДХА МФК, взятого для сравнения [5], которые практически идеально совпадают, что можно объяснить близким набором химических связей и атомных группировок исследуемых соединений. Однако широкая полоса поглощения в области  $\nu = 900–1100 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре, характерная для связи P-O-P, позволяет отнести исследуемое соединение к пирофосфонатам.

В базе данных масс-спектров NIST 08 сведения о ДХА ПМФК отсутствуют. При проведении масс-спектрометрического анализа на газовом хроматографе растворов исследуемого вещества (ДХА ПМФК) при высокой концентрации вещества (1 мг/мл) в гексане в присутствии N,O-бис-(триметилсилил)трифторацетамида (BSTFA) обнаруживается лишь

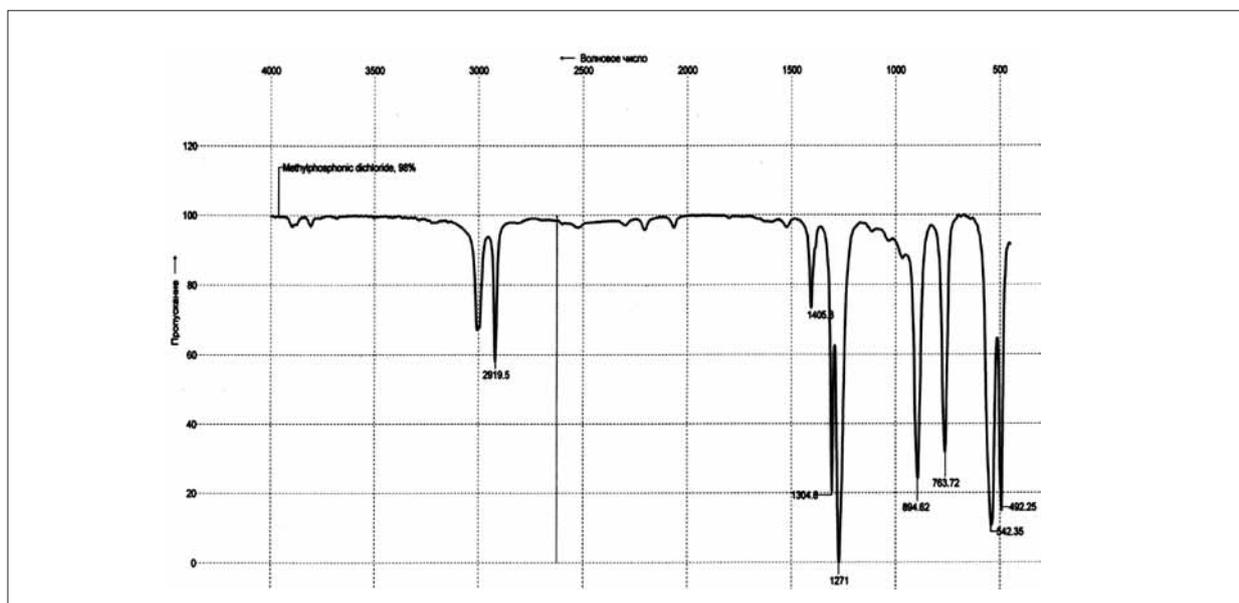


Рис. 6. ИК-спектр ДХА МФК

слабый пик, соответствующий масс-спектру ДХА МФК, в то время как пик ДХА ПМФК отсутствует, что говорит о том, что данное соединение в условиях эксперимента не хроматографируется.

Результаты хромато-масс-спектрометрии продуктов взаимодействия ДХА ПМФК с нуклеофильными реагентами в условиях микросинтеза (0,5–1,0 г исследуемого соединения в хлороформе) для максимального исключения влияния побочных процессов, в частности,

гидролиза, на состав реакционных масс представлены на рисунках 7–8.

Суммарный процесс взаимодействия ДХА ПМФК с ДЭА может быть представлен схемой:

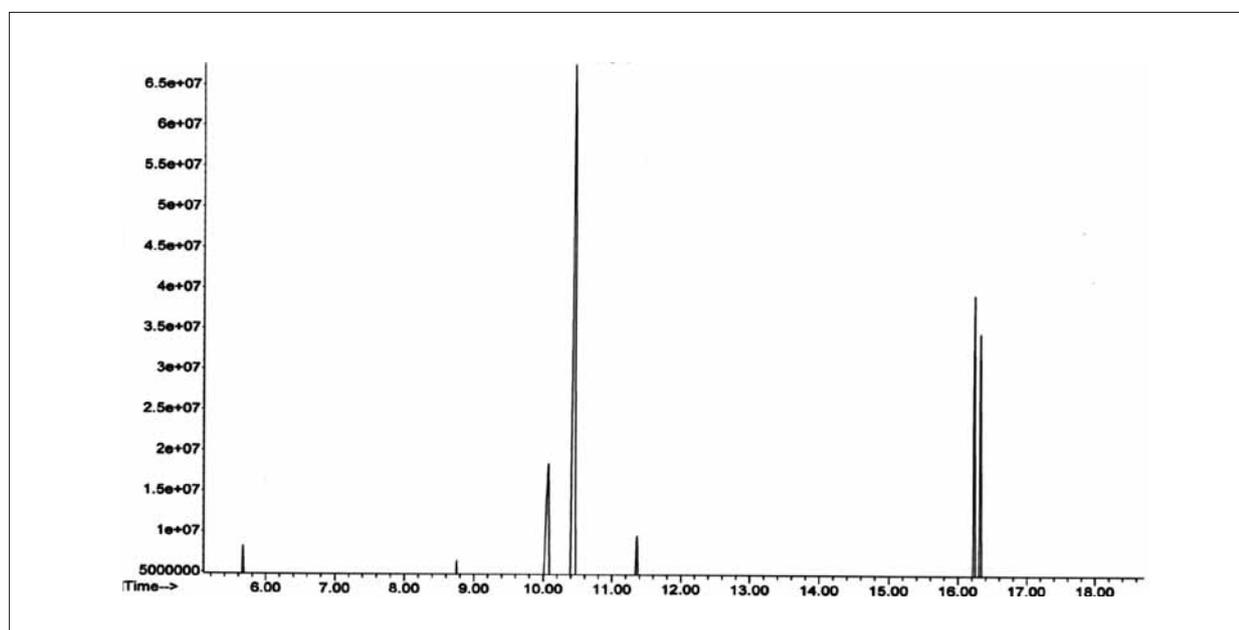
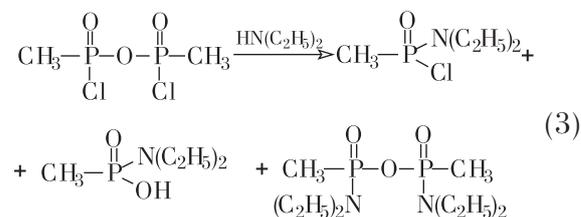


Рис. 7. Хроматограмма продуктов взаимодействия исследуемого соединения (ДХА ПМФК) с диэтиламино (ДЭА) в мольном соотношении 1:4 в хлороформе:  
 1 – N,N-диэтиламидометилхлорфосфонат; 2 – O-триметилсиллил-N,N-диэтиламидометилфосфонат;  
 3 – N,N,N',N'-тетраэтилдиамидопирометилфосфонат

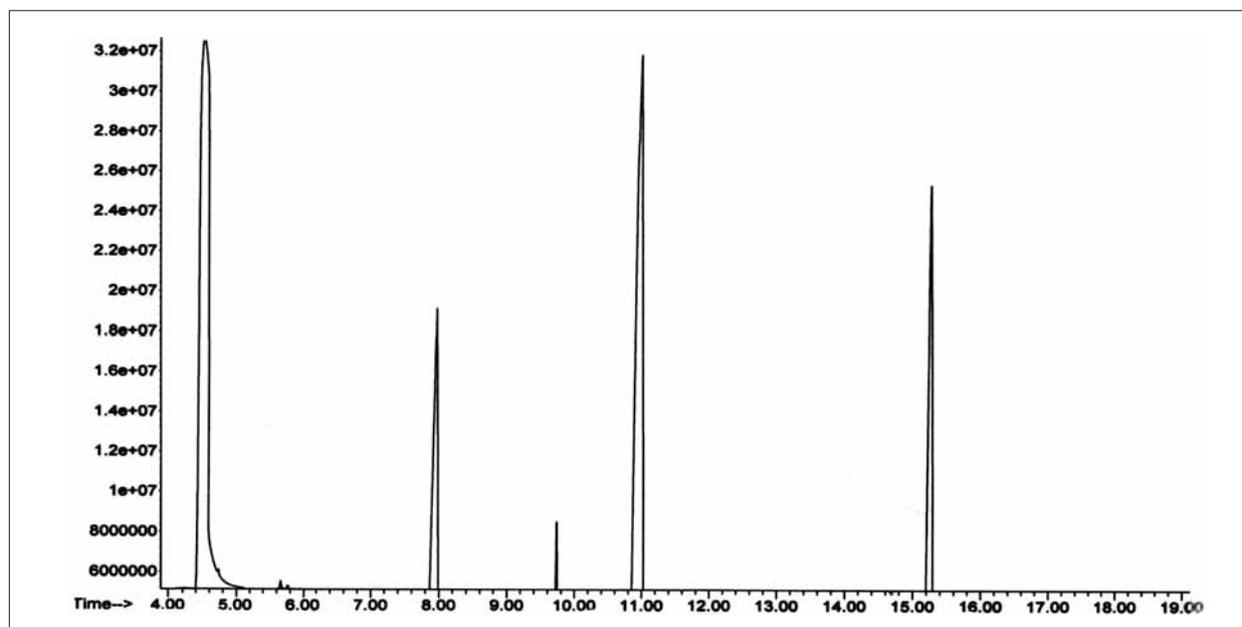
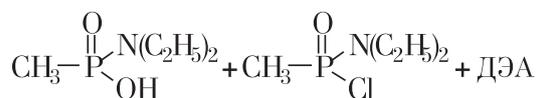
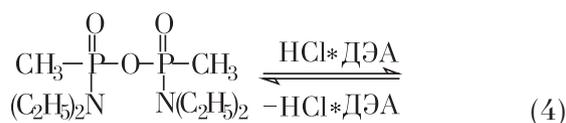
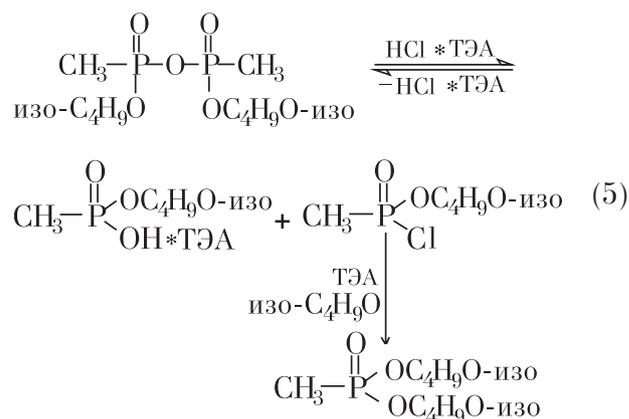


Рис. 8. Хроматограмма продуктов взаимодействия исследуемого соединения (ДХА ПМФК) с изобутиловым спиртом и ТЭА в мольном соотношении 1:2:2 в хлороформе: 1 – О-изобутилметилхлорфосфонат; 2 – О-изобутилметилфосфонат; 3 – О,О'-диизобутилметилфосфонат; 4 – О,О'-диизобутилпирометилфосфонат

Получение в условиях эксперимента N,N,N',N'-тетраэтилдиамидопиро-метилфосфоната подтверждает структуру ДХА ПМФК. Присутствие в РМ N,N-диэтил-амидометилхлорфосфоната и N,N-диэтил-амидометилфосфоната можно объяснить протеканием равновесной реакции (схема 4) в гомогенных условиях, так как добавление к РМ даже ТЭА (акцептор хлористого водорода) не приводит к существенному изменению вида хроматограммы.



Анализ состава РМ от взаимодействия ДХА ПМФК с изобутиловым спиртом в присутствии ТЭА в гомогенной среде позволяет заключить, что первоначально образуется равновесная смесь О,О'-диизобутилпирометилфосфоната, О-изобутилметилхлорфосфоната и О-изобутилметилфосфоната, из которой О-изобутилметилхлорфосфонат выводится в виде О,О'-диизобутилметилфосфоната с образованием его смеси с О-изобутилметилфосфонатом (рис. 9):



Приблизительная оценка интенсивности пиков веществ на хроматограммах РМ от взаимодействия изобутанола с ДХА ПМФК показывает несоответствие их количественного состава стехиометрии реакций. Причиной этого, вероятно, является протекание иных реакций: например, замещение остатка хлорметилфосфоновой кислоты, а не аниона хлора, на изобутоксигруппу в ДХА ПМФК и в промежуточном хлорангидриде О-изобутилового эфира ПМФК. Это может быть связано с существованием ДХА ПМФК и хлорангидрида О-изобутилового эфира ПМФК, как минимум, в двух устойчивых конформационных состояниях с различным

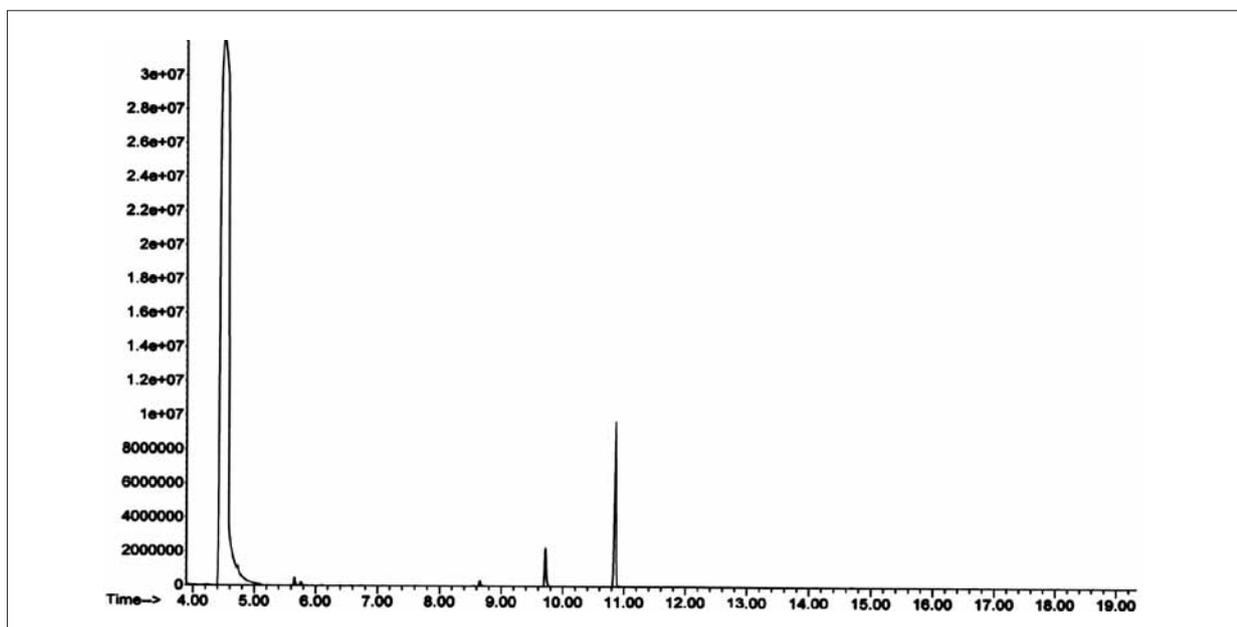


Рис. 9. Хроматограмма продуктов взаимодействия ДХА ПМФК с изобутиловым спиртом и ТЭА в мольном соотношении 1:3:3 в хлороформе:  
1 – О-изобутилметилфосфонат; 2 – О,О'-диизобутилметилфосфонат

отношением в стереохимическом плане к изобутанолу при образовании переходного комплекса.

В целом, проведенные ИК-, ЯМР  $P^{31}$ -, ПМР-спектроскопические исследования и идентифицированные методом хромато-масс-спектрометрии продукты взаимодействия исследуемого соединения с нуклеофильными реагентами с высокой степенью достоверности подтверждают структуру синтезированного ДХА ПМФК и возможность его использования для синтеза производных ПМФК и МФК, в том числе ПД ФОВ, для изготовления ГСО их состава.

### Литература

1. Экологический мониторинг опасных производственных объектов: опыт создания и перспективы развития (на примере систем экологического контроля и мониторинга объектов по уничтожению химического оружия). Монография / Под ред. В.Н. Чуписа. М.: Научная книга, 2010. 526 с.

2. Ашихмина Т.Я. Комплексный экологический мониторинг объектов хранения и уничтожения химического оружия. Киров: Вятка, 2002. 544 с.

3. Капашин В.П., Пункевич Б.С., Загребин Е.М., Памфилов С.О. Разработка и использование в системах химико-аналитического контроля объектов по уничтожению химического оружия государственных стандартных образцов токсичных химикатов и продуктов

их деструкции // Рос. хим. журнал. 2007. Т. 51. № 2. С. 118–121.

4. Патент СССР 170496 МПК С 071 УДК 547.419.1 (088.8) Евдаков В.П., Мизрах Л.И., Сизова Г.П. «Способ получения пирофосфатов и пирофосфонатов».

5. Спектральная библиотека к ИК фурье-спектрометру «ФТ-801».

### References

1. Environmental monitoring of hazardous production facilities: the experience of creation and development prospects (by the example of the systems of ecological control and monitoring of chemical weapons destruction facilities). Monograph / Ed. V.N. Chupis. M.: Nauchnaya kniga, 2010. 526 p. (in Russian).

2. Ashikhmina T.Ya. A comprehensive environmental monitoring of chemical weapons storage and destruction facilities. Kirov: Vyatka, 2002. 544 p. (in Russian).

3. Kapashin V.P., Punkevich B.S., Zagrebina Ye.M., Pamfilov S.O. Development and use of systems, chemical and analytical control over chemical weapons destruction facilities dealing with state standard samples of toxic chemicals and their degradation products // Ros. khim. zhurnal. 2007. T. 51. № 2. P. 118–121 (in Russian).

4. Patent SSSR 170496 MPK S 071 UDK 547.419.1 (088.8) Yevdakov V.P., Mizrakh L.I., Sizova G.P. «Method of getting pyrophosphates and pyrophosphonates» (in Russian).

5. The spectral library to IR Fourier spectrometrometer «FT-801» (in Russian).