

Определение характеристик молекулярного строения триалкилфосфатов путем совместного применения масс-спектров электронной ионизации с регистрацией положительных ионов и отрицательных ионов резонансного захвата электронов

Ю.И. Морозик¹, А.А. Цветков¹, А.Р. Валиев¹, А.Г. Терентьев²

¹Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования «Военная академия радиационной, химической и биологической защиты имени Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко» Министерства обороны Российской Федерации, 156013, г. Кострома, ул. Горького, д. 16

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

Поступила 01.11.2021 г. Принята к публикации 20.12.2021 г.

Триалкилфосфаты представляют значительный интерес с военно-химической точки зрения как прекурсоры высокотоксичных фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ), возможные продукты их дегазации, комплексообразующие агенты в процессах переработки отработанного ядерного горючего и т.д. Между тем, разработка способов идентификации этих веществ до сих пор находится в зачаточном состоянии. Кроме того, триалкилфосфаты являются перспективным объектом для поиска решения аналитической задачи об установлении строения О-алкильных фрагментов в молекулах полных эфиров многоосновных кислот $M(O)(OR)_n$, где М – центральный атом (центральное ядро), n – основность кислоты, R – алкильные радикалы с неизвестным и в общем случае различным числом углеродных атомов в каждом из них. Общего решения этой задачи в научной литературе обнаружить не удалось. *Цель работы* – разработать алгоритм углубленной идентификации триалкилфосфатов, включающий в себя установление принадлежности исследуемого вещества к этому классу, а также общий и надежный способ определения числа углеродных атомов в каждом из О-алкильных радикалов исследуемых веществ. На основе выявленных закономерностей распада положительных молекулярных ионов триалкилфосфатов, а также отрицательных ионов резонансного захвата электронов этих же соединений, полученных в условиях электронной ионизации, предложен алгоритм углубленной идентификации триалкилфосфатов, включающий в себя установление принадлежности исследуемого вещества к этому классу, а также общий и надежный способ определения числа углеродных атомов в каждом из О-алкильных радикалов молекулы вещества.

Ключевые слова: групповая идентификация; масс-спектрометрия; положительные и отрицательные ионы; пути фрагментации; резонансный захват электрона; триалкилфосфаты; установление характеристик молекулярной структуры; электронная ионизация.

Библиографическое описание: Морозик Ю.И., Цветков А.А., Валиев А.Р., Терентьев А.Г. Определение характеристик молекулярного строения триалкилфосфатов путем совместного применения масс-спектров электронной ионизации с регистрацией положительных ионов и отрицательных ионов резонансного захвата электронов // Вестник войск РХБ защиты. 2021. Т. 5. № 4. С. 303–314. <https://doi.org/10.35825/2587-5728-2021-5-4-303-314>

Среди сложных задач аналитической химии следует отметить определение строения

О-алкильных цепей в молекулах эфиров многоосновных, особенно трехосновных кислот,

например, триалкилфосфатов и триалкиларсенатов. Даже привлечение такой совокупности инструментальных методов, как масс-спектрометрия электронной ионизации с регистрацией положительных ионов (МС ЭИ ПИ), газовой хроматографии, нескольких модификаций ЯМР-спектроскопии: ЯМР ^{13}C , ЯМР ^1H , ЯМР ^{31}P , а также инфракрасной спектроскопии при отсутствии спектров вещества в базах данных, как правило, не позволяет определить строение всех О-алкильных радикалов. Наиболее мощным методом исследования молекулярной структуры химических соединений является спектроскопия ЯМР. Применение одномерной спектроскопии ЯМР с использованием набора многоимпульсных методик часто (но далеко не всегда) позволяет определить общее число углеродных атомов в подобных молекулах, число групп CH_3 , CH_2 , CH , C [1, 2]¹. В случае триалкилфосфатов проявление в спектрах спин-спинового взаимодействия фосфор-углерод и фосфор-водород дает возможность получить дополнительную информацию о числе углеродных атомов, отделенных от атома фосфора двумя, тремя связями [2]. Однако даже наличие всей этой богатой информации, в общем случае, не позволяет определить строение каждой О-алкильной цепи и тем самым провести полную идентификацию соединения, потому что не удается ответить на простой вопрос – сколько углеродных атомов содержится в каждой из этих цепей.

Обычно процесс идентификации вещества разбивают на два этапа: этап групповой и этап индивидуальной идентификации [3–5]. На первом этапе вещество относят к определенной таксономической группе (классу или гомологическому ряду) без полной расшифровки его молекулярной структуры – в частности, строения алкильных цепей молекулы. На втором этапе, в идеале, устанавливают природу и последовательность всех атомов и связей в молекуле. Авторам не удалось обнаружить в литературе алгоритмов и способов групповой идентификации триалкилфосфатов по спектральным данным.

Идентификация триалкилфосфатов (ТАФ) и установление числа углеродных атомов в каждой О-алкильной цепи молекулы имеет значительный военно-прикладной аспект. Известно, что триалкилфосфаты в ходе реакций

с хлорирующими агентами ($\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$) или непосредственно с хлором образуют диалкилхлорфосфаты и алкилдихлорфосфаты, которые являются важными прекурсорами для получения ряда высокотоксичных фосфорорганических отравляющих веществ [6], а также фосфорорганических пестицидов [7]. Вследствие большого масштаба производства последних представляется вероятным наличие триалкилфосфатов на соответствующих предприятиях. В реакционных смесях с диалкилхлорфосфатами, алкилдихлорфосфатами и хлорокисью фосфора ТАФ образуют пиррофосфаты [8]², некоторые из которых в несколько раз токсичнее такого известного ОВ, как диизипропилфторфосфат [9].

Трудно отделить использование ТАФ в области военной химии от их использования в народном хозяйстве. Так, они применяются как растворители, пластификаторы, катализаторы, инсектициды или комплексообразующие агенты³. В последнем качестве они используются для разделения и концентрирования неорганических соединений – например, ионов щелочных металлов, актиноидов и др. близких по свойствам элементов в процессах переработки отработанного ядерного горючего [10]. В связи с этим актуальной является задача их идентификации в малых концентрациях в сложных матрицах. Общеизвестно, что наиболее эффективным инструментальным методом решения таких задач является сочетание газовой хроматографии с различными модификациями масс-спектрометрии, чаще всего с масс-спектрометрией электронной ионизации [3, 11, 12].

Цель работы – разработать алгоритм углубленной идентификации триалкилфосфатов, включающий в себя установление принадлежности исследуемого вещества к этому классу, а также общий и надежный способ определения числа углеродных атомов в каждом из О-алкильных радикалов исследуемых веществ.

В нашей предыдущей публикации был сделан вывод, что аналитические возможности масс-спектрометрии электронной ионизации весьма существенно расширяются, если совместно с масс-спектрами положительных ионов рассматривать масс-спектры отрицательных ионов электронного захвата электронов [13].

В частности, в работе указывалось, что определить число углеродных атомов в каждом

¹ Многоимпульсные методы одномерной спектроскопии ЯМР. URL: http://web.nioch.nsc.ru/nioch/templates/purity/files/edu/docs/3_1_2_tkachev_slides.pdf (дата обращения: 25.08.2021).

Спектроскопия ЯМР высокого разрешения в органической и металлоорганической химии. ChemNet. Химический факультет МГУ. URL: <http://www.chem.msu.ru/teaching/petrosyan/30/welcome.html> (дата обращения: 22.08.2021).

² Справочник химика «Химия и химическая технология». URL: <https://chem21.info/page/1490062410270321251240571971131641960/> (дата обращения: 22.08.2021).

³ Там же

из О-алкильных радикалов, входящих в молекулу диалкил- и триалкилфосфатов различного строения, в принципе можно путем совместного анализа масс-спектров электронной ионизации с регистрацией положительных ионов (ЭИ ПИ) и масс-спектров электронной ионизации с регистрацией отрицательных ионов резонансного захвата электронов (ЭИ ОИ). Это действительно так, однако конкретные решения были приведены лишь для диалкилфосфатов $P(O)(OR^1)(OR^2)X$, где $X - Cl, R, F$. Что касается триалкилфосфатов, то для них алгоритм групповой идентификации и способ установления числа углеродных атомов в каждой из О-алкильных цепей в работе [13] конкретно не рассматривались, что и определило цель настоящей работы.

Материалы и методы

Эксперимент проводился на комплексе ГХ-МС, состоящем из газового хроматографа «Кристалл 5000.1» (СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола) и масс-спектрометрического квадрупольного детектора DSQ Thermo Finnigan. Режимы работы газового хроматографа: кварцевая капиллярная колонка DB-5MS (30м × 0,25мм × 0,25мкм), температура инжектора – 250 °С, хроматографирование в режиме программирования температуры термостата от 40 °С до 250 °С со скоростью 10 °С/мин, выдержка температуры после ввода пробы – 1 мин, расход газа-гелия – 1,1 мл/мин, температура интерфейса – 255 °С. Параметры масс-селективного детектора: температура источника ионов – 257 °С, энергия ионизирующих электронов при регистрации положительных ионов (ПИ) – 70 эВ, при регистрации отрицательных ионов – $4 \pm 0,5$ эВ, диапазон сканируемых масс – 30–500 Да.

Результаты и обсуждение

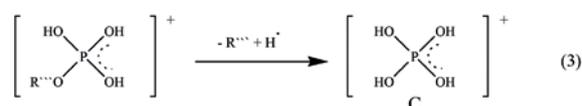
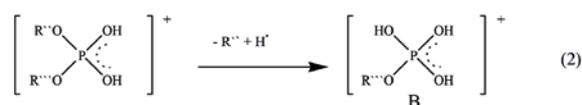
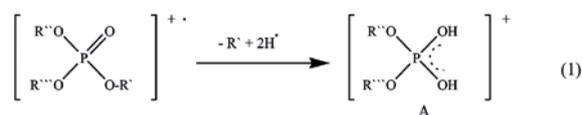
Первоначально целесообразно обсудить вопрос, какими возможностями располагает самая распространенная модификация масс-спектрометрии – МС ЭИ ПИ для решения нашей задачи.

Фрагментация ТАФ в условиях электронной ионизации в режиме регистрации положительных ионов (ЭИ ПИ) до недавних пор была изучена слабо, хотя исследование таких соединений началось более 60 лет назад. В работе [14] в табличном виде приведен масс-спектр низкого разрешения ЭИ ПИ триэтилфосфата. Квэйл [15] зарегистрировал масс-спектр ЭИ ПИ трибутилфосфата и попытался его интерпретировать совместно со спектром триэтилфосфата из работы Мак-Лафферти [14]. Оба автора, исходя из значений массовых чисел наблюдаемых пиков, приходят к выводу о вероятном наличии среди главных продуктов фрагментации «четно-электронных ионов, обусловленных перегрупп-

пировкой более чем одного атома водорода» [14]. Квэйл предполагает для таких ионов следующее строение; $R_2P(OH)_2$, $RP(OH)_3$ и $P(OH)_4$. Символом R у Квэйла [15] обозначается алкокси-группа. Каких-либо схем или уравнений, описывающих пути образования всех вышеупомянутых ионов, авторы [14, 15] не приводят. Основное внимание в этих работах уделяется популярной в те времена тематике: предполагаемым многочисленным резонансным формам указанных ионов, что, по мнению авторов, объясняет их стабильность.

Из-за недостатка экспериментального материала в работах авторитетных авторов прошлого столетия [14, 15], где в качестве доказательства строения ионов использовались только значения массовых чисел в спектрах низкого разрешения, указанные работы рассматривались нами как предварительные, что и побудило нас провести дополнительные исследования.

В нашей работе [16] с использованием дейтерированных реагентов были выявлены пути распада полных эфиров фосфорных кислот с общей формулой $(RO)_nP(O)X_{n-3}$ (где $X - R, NaI, OMe$) как с линейными, так и с разветвленными О-алкильными радикалами в условиях регистрации положительных ионов (ЭИ ПИ). Было показано, что число стадий соответствует числу О-алкильных радикалов в молекуле. Таким образом, основной процесс фрагментации триалкилфосфатов имеет три стадии (уравнения (1), (2), (3)).



Первая стадия отличается от остальных тем, что от отщепляющегося О-алкильного радикала к фосфорсодержащему фрагменту мигрируют не один, а два атома водорода (так называемая перегруппировка МакЛафферти +1 [17]).

Конечным продуктом в случае триалкилфосфатов является образующийся на третьей стадии ион С, массовое число которого составляет 99 Да. Очевидно, что если радикалы R', R'', R''' различны, то на стадиях (1) и (2) могут отщепляться разные радикалы. При этом теоретиче-

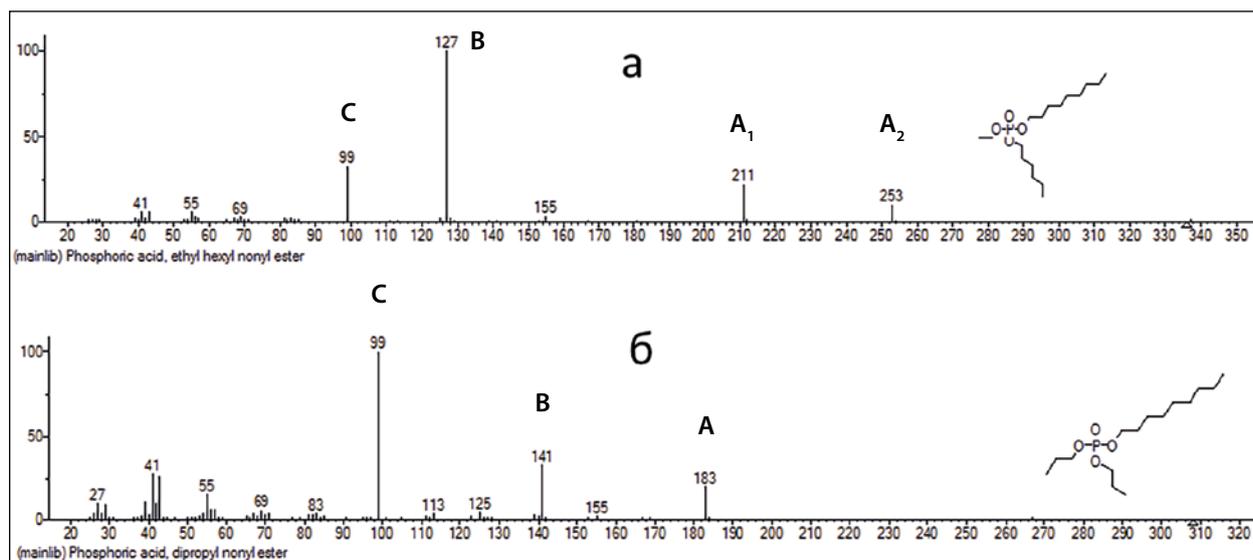


Рисунок 1 – Масс-спектры ЭИ ПИ – О-этил, О-гексил, О-нонилфосфата (а) и О,О-дипропил, О-нонилфосфата (б). См. The NIST Mass Spectral Search Program for the NIST/EPA/NIH EI and NIST Tandem Mass Spectral Library. Version 2.3, build May 4 2017

ски возможно образование трех ионов на первой стадии (A_1 , A_2 , A_3) и трех ионов на второй стадии (B_1 , B_2 , B_3). К сожалению, имеются лишь единичные данные о масс-спектрах несимметричных ТАФ (с тремя разными О-алкильными радикалами) [17]⁴.

Значительно больше имеется сведений о масс-спектрах ТАФ с двумя одинаковыми О-алкильными радикалами. Анализ всех этих данных показывает, что наблюдаемое число пиков А и В значительно меньше, чем теоретическое. Лишь ионы А могут присутствовать в двух вариантах. Следует отметить, что при их образовании соблюдается общее правило преимущественного отщепления более длинного радикала [18]⁵. Что касается ионов В, то они всегда присутствуют в одном варианте, причем третья стадия на общей схеме, приводящая к образованию иона С, всегда соответствует отщеплению самого короткого радикала в молекуле.

Пик иона С в масс-спектрах ЭИ ПИ триалкилфосфатов почти всегда самый интенсивный, его массовое число составляет 99 Да.

Пики ионов А и В, согласно данным работы [16], опознаются как наиболее интенсивные пики первой гомологической группы (остаток от деления массового числа на 14 равен 1 [19]) с массовым числом, большим, чем 113.

Рассмотрим примеры. На рисунке 1а представлен масс-спектр несимметричного соединения – О-этил, О-гексил, О-нонилфосфата, а

на рисунке 1б – масс-спектр ТАФ с двумя одинаковыми О-алкильными радикалами – О,О-дипропил, О-нонилфосфата.

Легко убедиться, что в случае О-этил, О-гексил, О-нонилфосфата (рисунок 1а) ион A_1 образуется при отщеплении от молекулярного иона (молекулярная масса вещества 336 Да) гексильного радикала, а ион A_2 – нонильного. Очевидно, что интерпретация масс-спектров ЭИ ПИ О-этил, О-гексил, О-нонилфосфата и О,О-дипропил, О-нонилфосфата полностью соответствует нашей схеме (уравнения (1)–(3)) и никаких трудностей не представляет. Возникает вопрос, насколько легко решается обратная задача, т.е. насколько надежно из масс-спектров ЭИ ПИ можно извлекать информацию о числе углеродных атомов в каждом из О-алкильных радикалов. Предварительно необходимо отнести исследуемое вещество к классу триалкилфосфатов по его масс-спектру ЭИ ПИ. Прежде всего отметим, что ярким групповым признаком триалкилфосфатов $P(O)(OR')(OR'')(OR''')$ в масс-спектрах ЭИ ПИ является наличие самого сильного (в редких случаях второго или третьего по интенсивности) пика с m/z 99 за исключением О-метильных производных. Изучено 48 спектров из библиотеки NIST⁶. Отметим также, что главным групповым признаком высокотоксичных О-алкилметилфторфосфонатов (гомологов зарина) в масс-спектрах ЭИ ПИ является интенсивный пик с тем же самым массовым числом (m/z 99).

⁴ The NIST Mass Spectral Search Program for the NIST/EPA/NIH EI and NIST Tandem Mass Spectral Library. Version 2.3, build May 4 2017.

⁵ Там же.

⁶ Там же.

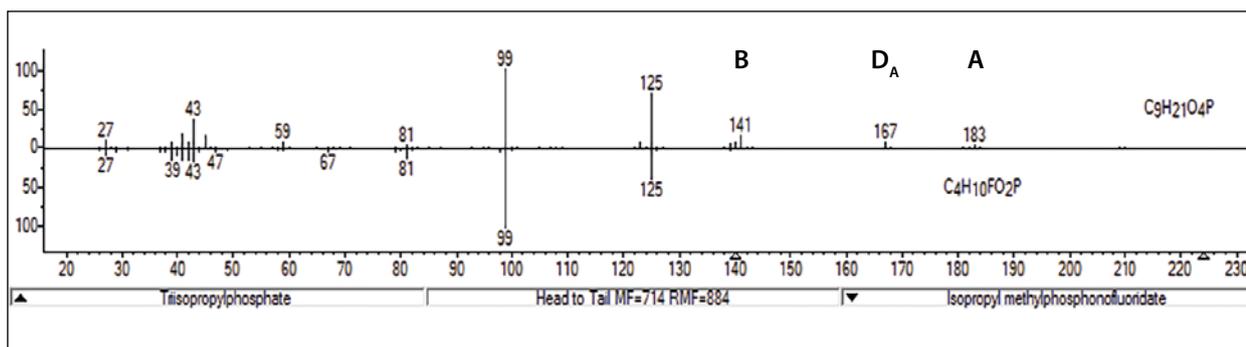


Рисунок 2 – Сопоставление масс-спектров ЭИ ПИ триизопропилфосфата и зарина (О-изопропилметилфторфосфоната) [16]

Анализ 48 масс-спектров ЭИ ПИ позволил найти еще один групповой признак ТАФ: в масс-спектре должен наблюдаться еще один пик той же самой первой гомологической группы с массовым числом более 113 и с интенсивностью не менее 10 % (пики А или В, рисунок 1). Однако даже наличие этих двух признаков не всегда позволяет надежно отличить ТАФ от высокотоксичных О-алкилметилфторфосфонатов (рисунок 2).

Как видно из рисунка 2, масс-спектры ЭИ ПИ триизопропилфосфата (сверху от центральной линии) и зарина (снизу от центральной линии) действительно имеют большое сходство. Использование программы NIST дало следующие результаты: показатель совпадения по прямому поиску составил 714, а по обратному – 884 (при максимальном значении 1000).

В общем и целом, групповую идентификацию ТАФ по данным только масс-спектров ЭИ ПИ (т.е. по наличию в спектре двух вышеупомянутых пиков) следует оценить как недостаточно надежную. Тем не менее попытаемся, установив предварительно принадлежность вещества к классу ТАФ по данным этих спектров, решить нашу главную задачу: определить число углеродных атомов во всех алкильных цепях молекулы.

Будем далее обозначать самый длинный радикал в молекуле – R', второй по длине радикал – R'' и самый короткий радикал – R'''. При правильной интерпретации масс-спектра О-этил, О-гексил, О-нонилфосфата, изображенного на рисунке 1а и рассматриваемого как спектр неизвестного ТАФ, определение этих структурных характеристик возможно. В самом деле, из схемы распада триалкилфосфатов с общей формулой P(O)(OR')(OR'')(OR''') (уравнения (1)–(3)) для этого «неизвестного» ТАФ однозначно вытекают следующие соотношения:

$$[m/z(A_1) - m/z(C)]:14 = n_c(R') + n_c(R'''), \quad (4)$$

$$[m/z(A_2) - m/z(C)]:14 = n_c(R'') + n_c(R'''), \quad (5)$$

$$[m/z(B) - m/z(C)]:14 = n_c(R'''), \quad (6)$$

где $m/z(A_1)$, $m/z(A_2)$, $m/z(B)$, $m/z(C)$ – массовые числа иона A_1 , A_2 , B, C соответственно; $n_c(R')$, $n_c(R'')$, $n_c(R''')$ – число углеродных атомов в радикале R', R'', R''' соответственно.

Решая систему уравнений (4)–(6) получаем, что $n_c(R') = 9$, $n_c(R'') = 6$; $n_c(R''') = 2$. Следовательно, задача успешно решена даже при отсутствии пика молекулярного иона. К сожалению, в общем случае дело обстоит значительно хуже. Прежде всего, необходима правильная интерпретация экспериментального масс-спектра, что часто вызывает трудности. Кроме того, если мы обратимся к масс-спектру О,О-дипропил, О-нонилфосфата (рисунок 1б), рассматриваемому как масс-спектр неизвестного ТАФ, то из массовых чисел ионов А, В, С мы сможем, в случае правильной интерпретации спектра, определить только, что радикалы R'' и R''' – это пропилены. Относительно самого длинного радикала R' ничего сказать нельзя из-за отсутствия пика молекулярного иона или второго варианта иона А.

Рассмотренные выше соединения содержали лишь радикалы нормального строения. Положение еще больше осложняется, если в углеродной цепи О-алкильных радикалов имеются разветвления, особенно в ближайших положениях к атому фосфора. На рисунке 3 приведен масс-спектр ЭИ ПИ трипропилфосфата. При сопоставлении его со спектром триизопропилфосфата (рисунок 2, сверху от центральной линии) видно, что при переходе от соединения с линейными радикалами к изомеру, содержащему сильно разветвленные О-алкильные радикалы, интенсивность пиков А и В сильно уменьшается, причем в случае пика А – с десяти до двух-трех процентов, и он становится трудно определяемым. Отсюда следует, что из спектра триалкилфосфата (рисунок 2, сверху от центральной линии), рассматриваемого как спектр неизвестного соединения, мы можем надежно установить лишь наличие в молекуле одного О-алкильного радикала, содержащего три углеродных атома (по массовому числу пика В). Относительно двух остальных ничего определенного сказать нельзя.

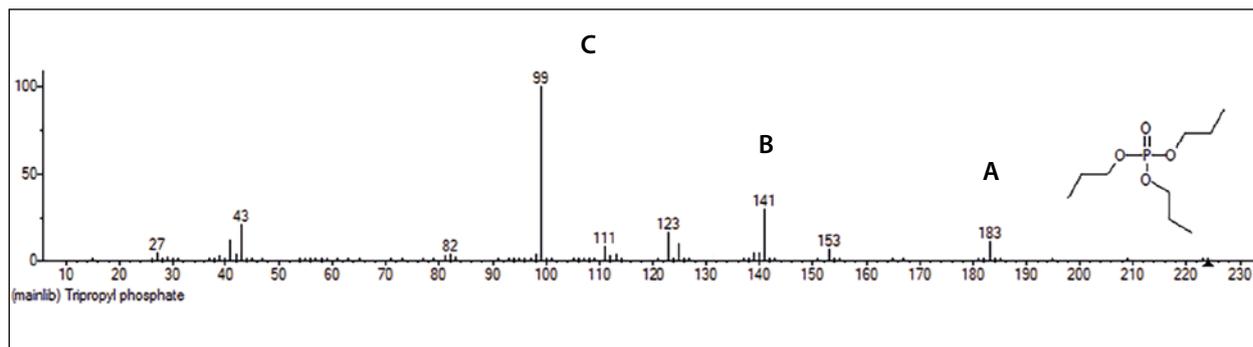


Рисунок 3 – Масс-спектры ЭИ ПИ трипропилфосфата. См. *The NIST Mass Spectral Search Program for the NIST/EPA/NIH EI and NIST Tandem Mass Spectral Library. Version 2.3, build May 4 2017*

Причина резкого ослабления пиков А и В выявлена в работе [16] путем применения дейтерированных реагентов. Она состоит в том, что при фрагментации соединений с а-разветвленными О-алкильными радикалами реализуется конкурирующий механизм распада ионов А и В, который заключается в разрыве в этих ионах первой углерод-углеродной связи и отщеплении соответствующего алкана (в данном случае – метана). Ионы, образующиеся при таком распаде ионов А и В, обозначаются в спектрах символом D (рисунок 2).

Из рассмотренного материала можно сделать вывод, что данных, извлекаемых из масс-спектров ЭИ ПИ триалкилфосфатов, в общем случае недостаточно, во-первых, для надежного отнесения вещества к изучаемому классу, во-вторых, для установления числа углеродных атомов в каждой из алкильных цепей молекулы, однако обе эти задачи удается надежно решить, привлекая масс-спектры электронной ионизации отрицательных ионов резонансного захвата электронов.

На рисунке 4 представлены полученные нами масс-спектры ЭИ ОИ двух триалкилфос-

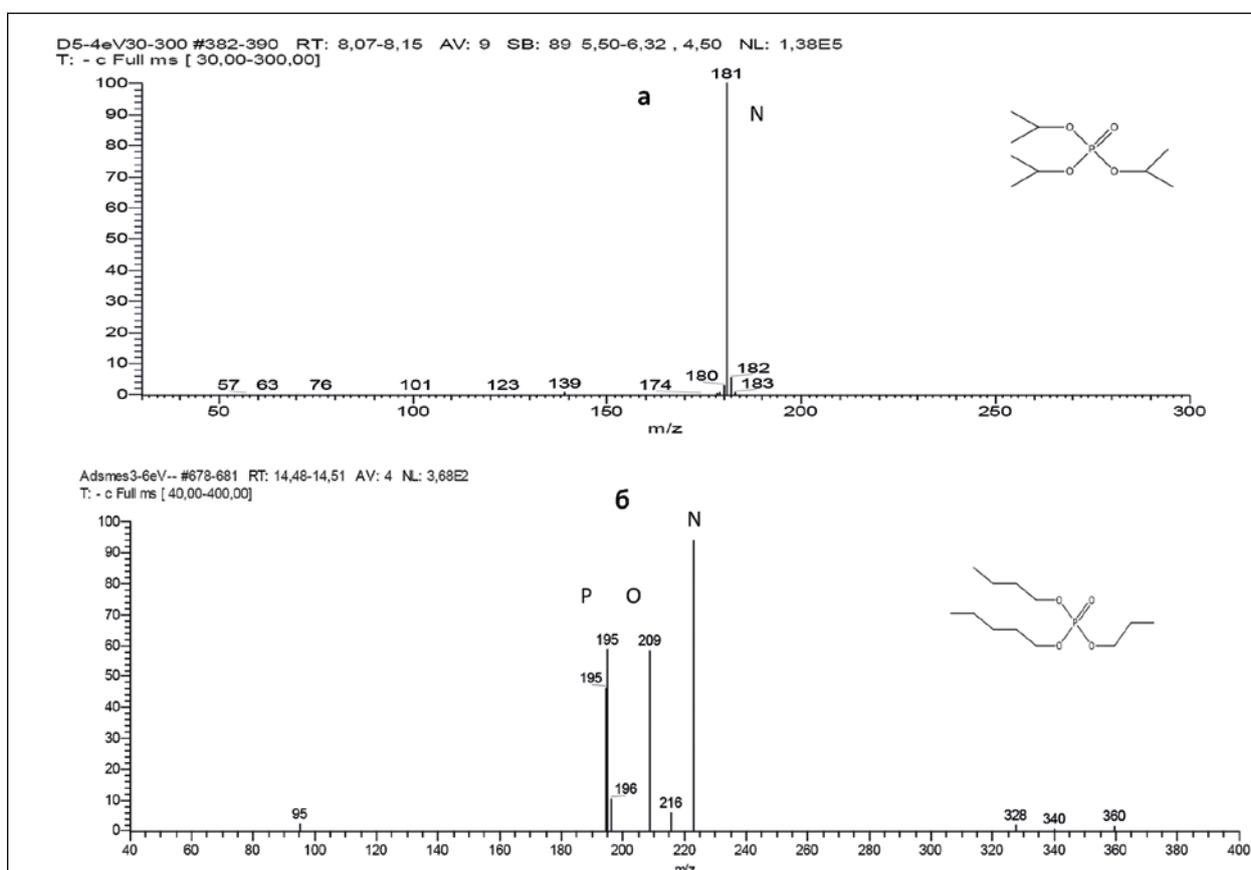
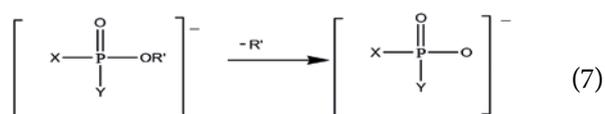


Рисунок 4 – Масс-спектры ЭИ ОИ триизопропилфосфата (а) и пропил, бутил, пентилфосфата (б)

фатов: триизопропилфосфата и пропил, бутил, пентилфосфата.

Как видно из рисунка 4, в масс-спектрах ЭИ ОИ триалкилфосфатов имеется от одного до трех интенсивных пиков 13 гомологической группы [19], обозначаемых N, O, P. Это является дополнительным групповым признаком триалкилфосфатов, полученным другим спектральным методом. Происхождение пиков N, O, P вполне ясно. Общее (и основное) направление фрагментации всех изученных эфиров фосфорных кислот (всего изучено 33 вещества) исключительно однотипно [13]. Независимо от числа эфирных групп, в молекуле всегда протекает разрыв связи O-C с отщеплением от молекулярного иона одного из O-алкильных радикалов. В общем виде соответствующее уравнение можно описать следующим образом [13]:



В данном случае X,Y – не только алкильный радикал, галоген, псевдогалоген (например CN-группа), но и аминогруппа и группа OR.

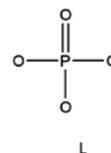
В таблице 1 приведены характеристики масс-спектров ЭИ ОИ исследованных авторами триалкилфосфатов.

Анализ приведенных данных по масс-спектрам ЭИ ОИ триалкилфосфатов позволяет заключить, что именно эти спектры следует рас-

смаивать в качестве основного источника информации о строении изучаемых соединений. Число интенсивных пиков 13 гомологической группы [19] в этих спектрах соответствует числу разновидностей O-алкильных радикалов в молекуле вещества. Так, из спектра, приведенного на рисунке 4б, можно сделать вывод, что таких разновидностей три. Будем по-прежнему обозначать самый длинный O-алкильный радикал – R', второй по длине – R'' и самый короткий – R'''. Из спектра на рисунке 4б однозначно вытекает следующее соотношение чисел углеродных атомов в этих радикалах.

$$n_c(\text{R}') = n_c(\text{R}'') + 1 = n_c(\text{R}''') + 2 \quad (8)$$

В случае, если бы от молекулы ТАФ отщепились три радикала путем простого разрыва связей O-C, то получилась бы гипотетическая структура L:



с массой 95 дальтон (Да).

Из спектра на рисунке 4б и уравнения (7) вытекает также соотношение (9):

$$n_c(\text{R}') + n_c(\text{R}'') = (m/z_N - m/z_L - 2)/14 = (223-95)/14 = 9 \quad (9)$$

Таблица 1 – Характеристики масс-спектров ЭИ ОИ изученных триалкилфосфатов

Формула	Молекулярная масса, n_c	Характеристики пиков основных ионов, массовое число, Да и интенсивность (%)		
		N	O	P
 триизопропилфосфат	224 9	181 (100)		
 Дипропил, бутилфосфат	238 10	195 (64)	181 (100)	
 Пропил, дибутилфосфат	252 11	209 (54)	195 (100)	
 трибутилфосфат	266 12	209 (100)		
 Пропил, бутил, пентилфосфат	266 12	223 (100)	209 (57)	195 (59)

Здесь $m/zN=223$ – массовое число иона, образующегося при простом отрыве от молекулярного иона самого короткого О-алкильного радикала R'' , $m/zL = 95$ – массовое число центрального ядра L.

Если взять в качестве исходных пики О ($m/z 209$) или Р ($m/z 195$, рисунок 4б) получаем соответственно;

$$n_c(R') + n_c(R''') = (m/zO - m/zL - 2)/14 = (209-95)/14 = 8 \quad (9a)$$

$$n_c(R'') + n_c(R''') = (m/zP - m/zL - 2)/14 = (195-95)/14 = 7$$

В итоге получаем: $n_c(R') = 5$, $n_c(R'') = 4$, $n_c(R''') = 3$ в полном соответствии со строением соединения 5 в таблице 1.

Аналогичным образом из уравнения (9) для триалкилфосфата, спектр которого представлен на рис. 4а, следует, что

$$n_c(R') + n_c(R'') = (181-95-2)/14 = 6$$

Поскольку все радикалы содержат одинаковое число углеродных атомов, что однозначно вытекает из спектра на рисунке 4а, получаем:

$$n_c(R') = n_c(R'') = n_c(R''') = 3.$$

Довольно интересен случай с двумя одинаковыми О-алкильными радикалами. Так, для соединения 2 в таблице 1, исходя из массовых чисел соответствующих пиков (195 и 181 Да), находим:

$$n_c(R') = n_c(R'') + 1 \quad (10)$$

Необходимо рассмотреть два варианта: в молекуле два коротких радикала и один длинный или в молекуле два длинных радикала и один короткий. Применяя уравнения, аналогичные (9) и (9а), получаем для первого варианта:

$$n_c(R') + n_c(R'') = 7;$$

$$2n_c(R'') = 6,$$

что вполне реально и полностью согласуется со спектром и уравнением (10).

Для второго варианта получаем:

$$2n_c(R') = 7$$

$$n_c(R') + n_c(R'') = 6$$

или, что то же самое,
 $2 n_c(R'') = 5$

И первое, и третье из этих двух уравнений бессмысленны сами по себе. Отсюда следует, что данное соединение является дипропил, бутилфосфатом.

На основе полученных данных предлагается следующий алгоритм углубленной идентификации триалкилфосфатов.

1 этап: групповая идентификация.

На хромато-масс-спектрометре записывают масс-спектр ЭИ ПИ исследуемого вещества. Если в масс-спектре присутствует один из трех главных пиков с $m/z 99$, а также пик с массовым числом, превышающим 113 Да, относящийся к первой гомологической группе [19] с интенсивностью не менее 10% от максимального, переходят к записи спектра ЭИ ОИ.

Если в спектре ЭИ ОИ вещества с тем же временем удерживания имеются главные пики (от одного до трех), принадлежащие к 13 гомологической группе [19], вещество идентифицируют как триалкилфосфат.

2 этап. Установление числа углеродных атомов во всех трех О-алкильных фрагментах триалкилфосфатов.

По числу интенсивных пиков 13 гомологической группы в масс-спектре электронной ионизации с регистрацией отрицательных ионов резонансного захвата электронов устанавливают число разновидностей О-алкильных радикалов в молекуле вещества (рисунок 4).

Исходя из разности массовых чисел указанных пиков, устанавливают зависимость между числом углеродных атомов в каждой О-алкильной цепи молекулы (уравнение (8)).

С помощью уравнений (9), (9а) определяют число углеродных атомов во всех трех О-алкильных фрагментах триалкилфосфатов.

Важно, что при этом не требуется наличие в масс-спектрах пика молекулярного иона.

Материалы настоящей статьи в совокупности с материалами наших предыдущих работ [8, 13, 20] свидетельствуют о высокой информативности масс-спектров электронной ионизации с регистрацией отрицательных ионов резонансного захвата электронов и о высокой эффективности сочетания МС ЭИ ПИ и МС ЭИ ОИ для аналитических исследований в области физиологически активных веществ. Представляется весьма целесообразным внедрить этот метод в практику полевых химических лабораторий, тем более, что сделать это совсем нетрудно [13]. Для этого потребуются относительно небольшая модификация штатного хромато-масс-спектрометра, в результате которой он по выбору и без значительной перестройки сможет записывать масс-спектры как положительных, так и отрицательных ионов, т.е. работать в режимах МС ЭИ ПИ или МС ЭИ ОИ.

Вклад авторов

Все авторы внесли свой вклад в концепцию рукописи, участвовали в обсуждении и написании этой рукописи, одобрили окончательную версию. Все авторы прочитали и согласились с опубликованной версией рукописи / All authors contributed to the conception of the manuscript, the discussion, and writing of this manuscript, approved the final version. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Информация о конфликте интересов

Авторы заявляют, что исследования проводились при отсутствии любых коммерческих или финансовых отношений, которые могли бы быть истолкованы как потенциальный конфликт интересов.

Сведения о рецензировании

Статья прошла открытое рецензирование двумя рецензентами, специалистами в данной области. Рецензии находятся в редакции журнала и в РИНЦе.

Список источников/References

1. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений: учебное пособие. М.: Лаборатория знаний, 2014. 557 с.
Silverstein R., Webster F., Kiml D. Spectrometric Identification of Organic Compounds: Tutorial. Moscow: Laboratory of Knowledge, 2014. 557 p. (in Russian).
2. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. Том 2. Монография. Москва: Мир, 1969. 468 с.
Emsley J., Feeney J., Sutcliffe L. High Resolution NMR Spectroscopy. Vol. 2. Monograph. Moscow: Mir, 1969. 468 p. (in Russian).
3. Лебедев А.Т., Лебедев К.С., Мясоедов Б.Ф., Рыбальченко И.В., Сигейкин Г.И., Суворкин В.Н. Масс-спектрометрическая идентификация высокотоксичных алкилфторфосфонатов // Масс-спектрометрия. 2006. Т. 3. № 4. С. 277–283.
Lebedev A.T., Lebedev K.S., Myasoedov B.F., Rybalchenko I.V., Sigeykin G.I., Suvorkin V.N. Mass-spectrometric identification of highly toxic alkylfluorophosphonates // Mass Spectrometry. 2006. V. 3. № 4. P. 277–283. (in Russian).
4. D. Note by the Director-General. Revised Standart Operation Procedure for Evaluation of the Results of OPCW Proficiency Tests. The Hague, OPCW, Technical Secretariat, 1998.
5. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических соединений: учебное пособие. М.: Высшая школа, 1984. 336 с.
Ioffe B.V., Kostikov R.R., Razin V.V. Physical methods for determining the structure of organic compounds: textbook. Moscow: High School, 1984. 336 p. (in Russian).
6. Франке З. Химия отравляющих веществ: монография / Под ред. акад. И.Л. Кнунянца. М.: Химия. Т. 1, 1973. 440 с.
Franke Z. Chemistry of Poisonous Substances: Monograph / Ed. Academician I.L. Knunyants. Moscow: Chemistry. V. 1. 1973. 440 p. (in Russian).
7. Бенда А.Ф. Химия и токсикология ОВ и других токсичных химикатов в схемах: учебное пособие. Часть 1. ВУ РХБЗ. 2001. 112 с.
Benda A.F. Chemistry and toxicology of OM and other toxic chemicals in schemes: a textbook. Part 1. VU RCBZ. 2001. 112 p. (in Russian).
8. Терентьев А.Г., Морозик Ю.И., Дудкин А.В. Групповая идентификация и определение числа атомов углерода в алкильных фрагментах тетраалкилпирофосфатов по масс-спектрам положительных и отрицательных ионов резонансного захвата электронов // Журнал общей химии. 2020. Т. 90. № 5. С. 751–759.
Terentiev A.G., Morozik Yu.I., Dudkin A.V. Group identification and determination of the number of carbon atoms in the alkyl fragments of tetraalkylpyrophosphates by mass spectra of positive and negative electron capture resonance ions // Journal of General Chemistry. 2020. V. 90. № 5. P. 751–759 (in Russian).
9. Александров В.Н., Емельянов В.И. Отравляющие вещества: учебное пособие / Под ред. д-ра хим. наук Г.А. Сокольского. М.: Воениздат, 1990. 272 с.
Alexandrov V.N., Emelyanov V.I. Poisonous substances: textbook / Ed. Dr of Chemical Sci G.A. Sokolsky. Moscow: Voenizdat, 1990. 272 p. (in Russian).
10. Ластовский Р.П., Божевольнов Е.А., Бромберг А.В. Методы получения химических реактивов и препаратов. Выпуск 26. Всесоюзный ордена трудового красного знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ (ИРЕА). М. 1974. 351 с.
Lastovsky R.P., Bozhevolnov E.A., Bromberg A.V. Methods of obtaining chemical reagents and preparations. Issue 26. All-Union Order of the Red Banner of Labour Research Institute of Chemical Reagents and Particularly Pure Chemicals (IREA). Moscow. 1974. 351 p. (in Russian).
11. Киреев А.Ф., Рыбальченко И.В., Савчук В.И. и др. Качественный хромато-масс-спектрометрический анализ высокотоксичных производных алкилфторфосфонатов и алкилтиофосфонатов // Журн. аналит. химии. Т. 57. № 8. 2002. С. 842–851.
Kireev A.F., Rybalchenko I.V., Savchuk V.I. et al. Qualitative chromato-mass-spectrometric analysis of

highly toxic derivatives of alkylfluorophosphonates and alkylthiophosphonates // Journal of Analytical Chemistry. 2002. V. 57. № 8. P. 842–851 (in Russian).

12. Бродский Е.С., Киреев А.Ф. Применение масс-хроматограмм по характеристическим ионам и разностям масс ионов для идентификации и определения компонентов химического оружия и продуктов их разложения // Журн. аналит. химии. Т. 52. № 8. 1997. С. 884–888.

Brodsky E.S., Kireev A.F. Application of mass-chromatograms by characteristic ions and ion mass differences for identification and determination of chemical weapons components and products of their decomposition // Journal of Analytical Chemistry. V. 52. № 8. 1997. P. 884–888 (in Russian).

13. Терентьев А.Г., Морозик Ю.И., Иванова М.В., Дудкин А.В. Идентификация и установление молекулярной структуры эфиров фосфорных кислот путем совместного применения масс-спектров электронной ионизации с регистрацией положительных и отрицательных ионов // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 2. С. 132–144.

Terent'ev A.G., Morozik Yu.I., Ivanova M.V., Dudkin A.V. Identification and establishment of the molecular structure of phosphoric acid esters by joint application of electron ionization mass spectra with registration of positive and negative ions // Journal of Analytical Chemistry 2020. V. 75, № 2. P. 132–144 (in Russian).

14. McLafferty F.W. Mass Spectrometric Analysis. Broad Applicability to Chemical Research // Anal. Chem. 1956. V. 28. 3. P. 306.

15. Quayle A. Advances in mass spectrometry proceedings of a joint conference organised by the hydrocarbon research group, institute of petroleum, and a.s.t.m. committee e.14 and held in the university of London, 24th-26th September, 1958 / Ed. J.D. Waldron Manchester: Metropolitan-Vickers Electrical Co. Ltd., 1958. P. 365.

16. Смирнов А.О., Морозик Ю.И., Фоменко П.В. Влияние строения О-алкильных радикалов на масс-спектральную фрагментацию диалкилалкилфосфонатов // Журн. общей химии. 2009. № 2. С. 315–319.

Smirnov A.O., Morozik Y.I., Fomenko P.V. Influence of structure of O-alkyl radicals on mass spectral fragmentation of dialkylalkylphosphonates // Journal of General Chemistry. 2009. № 2. P. 315–319 (in Russian).

17. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. Издание второе, переработанное и дополненное. М.: Техносфера, 2015. 704 с.

Lebedev A.T. Mass spectrometry in organic chemistry. Second edition, revised and enlarged. Moscow: Technosphere, 2015. 704 p. (in Russian).

18. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986. 312 с.

Wolfson N.S., Zaikin V.G., Mikaya A.I. Mass spectrometry of organic compounds. Moscow: Chemistry, 1986. 312 p. (in Russian).

19. Зенкевич И.Г., Иоффе Б.В. Интерпретация масс-спектров органических соединений: учебное пособие / Под ред. Б.В. Иоффе. Л.: Химия, 1986. С. 176.

Zenkevich I.G., Ioffe B.V. Interpretation of mass-spectra of organic compounds: tutorial / Ed. B.V. Ioffe. Leningrad: Chemistry, 1986. P. 176 (in Russian).

20. Терентьев А.Г., Дудкин А.В., Морозик Ю.И. Получение аналитической информации о соединении для проведения структурно-группового анализа по масс-спектрам отрицательных ионов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 8. С. 8–15.

Terent'ev A.G., Dudkin A.V., Morozik Yu.I. Obtaining analytical information about a compound for structural group analysis by negative ion mass spectra // Zavodskaya laboratoria. Diagnostics of Materials. 2019. V. 85. № 8. P. 8–15 (in Russian).

Об авторах

Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования «Военная академия радиационной, химической и биологической защиты имени Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко» Министерства обороны Российской Федерации, 156013, г. Кострома, ул. Горького, д. 16.

Морозик Юрий Иванович. Профессор кафедры, д-р хим. наук, профессор.

Цветков Алексей Александрович. Начальник кафедры отравляющих веществ иностранных армий и токсикологии, канд. хим. наук, доцент.

Валиев Алексей Рафикович. Преподаватель кафедры, канд. техн. наук

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

Терентьев Андрей Геннадьевич. Заведующий лабораторией, канд. хим. наук.

Контактная информация для всех авторов: varhbz@mil.ru
Контактное лицо: Валиев Алексей Рафикович: varhbz@mil.ru

Determination of the Characteristics of the Molecular Structure of Trialkyl Phosphates by the Joint Application of Electronic Ionization Mass Spectra with Registration of Positive Ions and Negative Ions of Resonance Coupling

Yu.I. Morozik¹, A.A. Tsvetkov¹, A.R. Valiev¹, A.G. Terentyev²

¹ *The Federal State Official Military Educational Establishment of Higher Education «Military Academy of Radiological, Chemical and Biological Defence named after Marshal of the Soviet Union S.K. Timoshenko», Gorky Street 16, Kostroma 156013, Russian Federation*

² *Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya square 9, Moscow 125047, Russian Federation*

Received 1 November 2021. Accepted 20 December 2021

Trialkylphosphates are of considerable interest from the military-chemical point of view as precursors of highly toxic organophosphorus toxicants, possible products of their decontamination, complexing agents in processes of reprocessing of used nuclear fuel, etc. Meanwhile, the development of ways to identify these substances is still in its infancy. In addition, trialkylphosphates are an interesting subject for the search of a solution to the analytical problem of establishing the structure of O-alkyl fragments in molecules of $M(O)(OR)_n$ esters of multibasic acids, where M is the central atom (central core), n is the basicity of the acid, R are alkyl radicals with an unknown and in general case different number of carbon atoms in each of them. No general solution to this problem could be found in the book sources. *The aim of this work* is to develop an algorithm for in-depth identification of trialkyl phosphates, which includes establishing the belonging of the investigated substance to this class, as well as a general and reliable method for determining the number of carbon atoms in each of the O-alkyl radicals of the investigated substances. On the basis of the revealed regularities of the decay of positive molecular ions of trialkyl phosphates, as well as negative ions of resonant capture of electrons of the same compound obtained under conditions of electron ionization, an algorithm for in-depth identification of trialkyl phosphates is proposed, which includes establishing the belonging of the investigated substance to this class, as well as a general and reliable method determining the number of carbon atoms in each of the O-alkyl radicals of the substance molecule.

Keywords: *determination of molecular structure characteristics; electron ionization; fragmentation routes; group identification; mass-spectrometry; positive and negative ions; resonance coupling of electron; trialkyl phosphates.*

For citation: Morozik Yu.I., Tsvetkov A.A., Valiev A.R., Terentyev A.G. *Determination of the Characteristics of the Molecular Structure of Trialkyl Phosphates by the Joint Application of Electronic Ionization Mass Spectra with Registration of Positive Ions and Negative Ions of Resonance Coupling* // *Journal of NBC Protection Corps*. 2021. V. 5. № 4. P. 303–314.  [s://doi.org/10.35825/2587-5728-2021-5-4-303-314](https://doi.org/10.35825/2587-5728-2021-5-4-303-314)

Conflict of interest statement

The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationship that could be construed as a potential conflict of interest.

Peer review information

The article has been peer reviewed by two experts in the respective field. Peer reviews are available from the Editorial Board and from Russian Science Citation Index database.

References

See P. 311–312.

Authors

The Federal State Official Military Educational Establishment of Higher Education «Military Academy of Radiological, Chemical and Biological Defence named after Marshal of the Soviet Union S.K. Timoshenko», Gorky Street 16, Kostroma 156013, Russian Federation.

Yury Ivanovich Morozik. Professor of the Department of Military Academy of NBC Defence. Doctor of Chemical Sciences, Professor.

Alexey Alexandrovich Tsvetkov. Head of the Department. Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor.

Alexey Rafikovich Valiev. Lecturer of the Military Academy of NBC Defence. Candidate of Technical Sciences.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya square 9, Moscow 125047, Russian Federation.

Andrei Gennadyevich Terentyev. Head of the Laboratory. Candidate of Chemical Sciences.

Contact information for all authors: varhbx@mil.ru
Contact person: Valiev Alexey Rafikovich; varhbx@mil.ru