

## Ограничения газохроматографического разделения соединений с активными атомами водорода. Диалкилфосфаты

**И.Г. Зенкевич\*, В.Э. Носова**

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Российская Федерация, 198504, Санкт-Петербург, Университетский просп., 26

\* Адрес для переписки: Зенкевич Игорь Георгиевич, E-mail: [izenkevich@yandex.ru](mailto:izenkevich@yandex.ru)

Поступила в редакцию 30 ноября 2016 г.

Диалкиловые эфиры неорганической трехосновной фосфорной кислоты  $(RO)_2PO-OH$  содержат только один активный атом водорода. Следовательно, по современным представлениям теоретически не существует ограничений на возможности их газохроматографического разделения. Сравнение физико-химических свойств диалкил- и более подробно охарактеризованных триалкилфосфатов соответствует такому предположению. Оценка полярности ди- и триалкиловых эфиров фосфорной кислоты путем сравнения индексов молекулярных масс, нормальных температур кипения и молярных рефракций показывает, что и те и другие эфиры относятся к достаточно слабополярным соединениям. Тем не менее, в результате анализа трех реакционных смесей, полученных взаимодействием фосфорного ангидрида ( $P_2O_5$ ) с избытками 1-пропанола, 2-пропанола и 1-бутанола установлено, что диалкилфосфаты отсутствуют среди детектируемых компонентов, хотя во всех случаях обнаружены следы соответствующих триалкилфосфатов. Это обусловлено невозможностью газохроматографического разделения диалкиловых эфиров, что может быть связано со следующими причинами:

- диалкилфосфаты являются достаточно сильными кислотами ( $pK_a = 1.3-1.7$ );
- вероятность образования внутримолекулярных водородных связей, «улучшающих» хроматографические свойства аналитов, в диалкилфосфатах, в отличие от моноалкиловых эфиров органических дикарбоновых кислот, представляется маловероятной;
- эфиры фосфорной кислоты (в том числе триалкиловые) даже при низких температурах являются активными алкилирующими агентами, что снижает их стабильность в процессе разделения за счет возможного взаимодействия с неподвижной фазой колонки.

Каждый из указанных факторов по отдельности не может служить причиной невозможности использования газовой хроматографии для разделения диалкилфосфатов; наиболее вероятным представляется их совместное действие.

**Ключевые слова:** Диалкиловые эфиры фосфорной кислоты, критерии полярности, невозможность газохроматографического разделения

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2016, vol. 20, no. 4, pp. 307-313

DOI: 10.15826/analitika.2016.20.4.007

## The restrictions on the gas chromatographic separation of the compounds with active hydrogen atoms. Dialkyl phosphates

**Igor G. Zenkevich\*, Vlada E. Nosova**

St. Petersburg State University, Universitetskii prosp., 26, St. Petersburg 198504, Russian Federation

\*Corresponding author: Igor G. Zenkevich, E-mail: [izenkevich@yandex.ru](mailto:izenkevich@yandex.ru)

Submitted 30 November 2016

Dialkyl esters of inorganic phosphoric acid  $(RO)_2PO-OH$  contain only one active hydrogen atom. Hence, in accordance with the contemporary viewings, there are no theoretical limitations on the possibilities of

their gas chromatographic separation. Comparison of the physicochemical properties of dialkyl- and trialkyl (characterized in more detailed extent) phosphates confirms this proposition. The evaluation of di- and trialkyl phosphates polarity by comparing the so called indices of the molecular mass, normal boiling point, and molar refraction indicates that both esters are rather low polar compounds. Nevertheless, the analyses of three reaction mixtures of phosphoric anhydride ( $P_2O_5$ ) with excesses of 1-propanol, 2-propanol, and 1-butanol indicate the absence of dialkyl phosphates among the constituents being detected. At the same time, the impurities of the corresponding trialkyl phosphates are revealed in all cases. This can be explained by the impossibility of the gas chromatographic separation of dialkyl esters due to the following reasons:

- dialkyl phosphates are rather strong acids ( $pK_a$  1.3 – 1.7);
- formation of inner molecular hydrogen bonds improves the chromatographic “properties” of analytes. However, the probability of its formation in dialkyl phosphates seems to be less than those in monoalkyl esters of organic dicarboxylic acids;
- esters of the phosphoric acid (including trialkyl esters) are known as the active alkylation reagents even at the elevated temperatures. This can decrease their stability during the chromatographic separation due to the possible interaction with the stationary phase of the chromatographic column.

Every single factor from the ones mentioned above cannot be the principal reason of the inapplicability of the gas chromatography for the separation of dialkyl phosphates by itself. The joint action of all of them seems to be more reasonable.

**Keywords:** Dialkyl phosphates, polarity criteria, impossibility of gas chromatographic separation

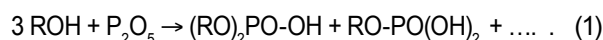
## ВВЕДЕНИЕ

К важнейшим характеристикам различных методов хроматографического разделения следует отнести получение и уточнение оценок пределов их применимости, как по химической природе, так и по максимальным и минимальным значениям физико-химических констант аналитов. Верхний предел возможностей газовой хроматографии иногда связывают с температурами кипения аналитов до 400–500 °С. Однако более предпочтительной представляется иная формулировка: этот метод применим для всех соединений, которые могут быть перегнаны без разложения при давлениях до 0.01–0.001 мм рт. ст., так как она позволяет непосредственно связать его возможности со справочными данными для органических соединений [1]. Еще более неопределенны условия необходимости получения производных (дериватизации) органических соединений для их газохроматографического анализа. Чаще всего указанием на необходимость такой обработки является наличие в молекуле нескольких функциональных групп с так называемыми активными (способными к обмену в растворах) атомами водорода [2]. Более строгий критерий, основанный на сочетании значений различных свойств, представленных в единой форме индексов, был предложен только в 2010 г. [3].

Число активных атомов водорода учитывали при хромато-масс-спектрометрической характеристике такого класса органических соединений как моноэфиры дикарбоновых кислот [4, 5]. Поскольку в моноэфирах бензол-1,2-дикарбоновой [фталевой,  $C_6H_4(CO_2H)CO_2R$ ] и (Z)-2-бутеновой [малеиновой,  $HO_2CCH=CHCO_2R$ ] кислот присутствует только один активный атом водорода в составе неэтерифицированной карбоксильной группы (выделен синим цветом), то они вполне могут быть определены без дериватизации. Этим такие эфиры отличаются от исходных дикарбоновых кислот, только часть

которых соответствует возможностям газовой хроматографии как метода разделения [6, 7].

Для более детальной характеристики хроматографических свойств кислых эфиров многоосновных кислот представляется целесообразным расширение их круга, в том числе за счет диэфиров трехосновной неорганической фосфорной кислоты. Такие эфиры образуются при взаимодействии избытка спиртов ROH с пентаоксидом фосфора  $P_2O_5$ . Суммарная стехиометрия процесса может быть выражена следующим уравнением:



В ходе такой реакции возможно образование как моно-, так и диэфиров, а также некоторого количества (на уровне следов) триэфиров  $(RO)_3PO$ . Присутствие более сложных эфиров пирофосфорной кислоты ( $H_4P_2O_7$ ) при избытке спирта представляется маловероятным. Моноэфиры фосфорной кислоты  $RO-PO(OH)_2$ , содержащие два активных атома водорода в составе двух гидроксильных групп, непригодны для газохроматографического анализа. Таким образом, целевыми продуктами полученных смесей из всех вероятных компонентов являются именно диалкилфосфаты.

Целью настоящей работы является формулировка выводов о возможностях газохроматографического анализа диалкиловых эфиров фосфорной кислоты  $(RO)_2PO-OH$  как соединений, имеющих один активный атом водорода в молекуле.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Взаимодействие спиртов с фосфорным ангидридом.** Для проведения реакции (1) к 1 мл 1-пропанола, изопропилового спирта и 1-бутанола («ч.», «для хроматографии») в пенициллиновом флаконе емкостью 10 мл добавляли около 100 мг порошкообразного  $P_2O_5$  и перемешивали в течение ~15 минут при комнатной температуре.

Полученные реакционные смеси непосредственно анализировали на газовом хроматографе; для хромато-масс-спектрометрического анализа их разбавляли соответствующим спиртом или хлороформом («ч.») в 50-100 раз.

#### Условия газохроматографического анализа.

Хроматографический анализ реакционных смесей проводили на хроматографе Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) с использованием колонки ВРХ-1 длиной 10 м, внутренним диаметром 0.53 мм, толщина пленки неподвижной фазы 2.65 мкм. Режим анализа: программирование температуры от 50 до 200 °С со скоростью 5 град/мин, газ-носитель азот, объемная скорость 5.9 мл/мин (линейная скорость 45.5 см/с), сброс 3 : 1, температура испарителя 180 °С, объем дозируемых проб 0.5 мкл.

**Хромато-масс-спектрометрический анализ** проводили на хромато-масс-спектрометре Shimadzu QP 2010 SE, ионизация электронным ударом, температуры интерфейса и источника ионов 200 °С. Колонка RTX-5 MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0.32 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0.25 мкм. Режим анализа: программирование температуры от 50 до 200 °С со скоростью 5 град/мин, газ-носитель гелий, объемная скорость 1.84 мл/мин (линейная скорость 49 см/с), сброс 1 : 10, температура испарителя 180 °С, объем дозируемых проб 0.5 мкл.

**Обработка результатов.** Значения молярных рефракций вычисляли с использованием программного обеспечения ACD (версия 1994-1996 гг.). Вычисление линейно-логарифмических индексов удерживания, индексов молекулярных масс, температур кипения и молярных рефракций проводили с использованием программного обеспечения Excel (Microsoft Office 2010) и программ QBasic.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 по данным различных источников информации сопоставлены справочные значения важнейших физико-химических характеристик нескольких простейших диалкилфосфатов  $C_1-C_8$ , в том числе нормальные (при атмосферном давлении) температуры кипения ( $T_{кип}$ ), относительные плотности ( $d_4^{20}$ ), показатели преломления ( $n_D^{20}$ ) и константы кислотности ( $pK_a$ ), а также их номера CAS и молекулярные массы. Обращает на себя внимание тот факт, что два первых гомолога  $(CH_3)_2$  и  $(C_2H_5)_2$  охарактеризованы экспериментальными значениями  $T_{кип}$ : температура 228 °С для дипропилфосфата оценена в настоящей работе с использованием рекуррентной аппроксимации, а литературное значение 250 °С для дибутилфосфата, по-видимому, занижено из-за разложения эфира при этой температуре. Тем не менее, возможность перегонки диалкилфосфатов (в соответствии с приведенным во Введении определением) не противоречит газохроматографическому разделению таких эфиров.

Другой заслуживающей внимания характеристикой диалкилфосфатов представляются значения  $pK_a$ , варьирующие для эфиров  $C_1-C_4$  в диапазоне от 1.27 до 1.72 (табл. 1). Эти значения существенно меньше, чем для моноалкиловых эфиров фталевой кислоты (3.6 для монометилового эфира и 4.2 для всех остальных [8]), практически совпадающих с  $pK_a$  бензойной кислоты ( $4.20 \pm 0.01$ ). В то же время они лишь незначительно меньше  $pK_a(1) = 1.8 \pm 0.2$  малеиновой кислоты. Данные для моноалкилмалеатов неизвестны, но их газохроматографический анализ не вызывает никаких проблем [5]. Следовательно, и по значениям  $pK_a$  кислых фосфатов их газохроматографическое разделение не имеет никаких принципиальных ограничений.

Таблица 1

Физико-химические характеристики простейших диалкилфосфатов

Table 1

Physicochemical properties of the simplest dialkyl phosphates

R в $(RO)_2PO-OH$	CAS №	M	$T_{кип}$	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$pK_a$
$CH_3$	813-78-5	126	172-176; 174	1.335; 1.323; 1.35	1.408; 1.410	1.25; 1.29
$C_2H_5$	598-02-7	154	203; 203.3	1.29; 1.175; 1.195	1.415	1.39
$C_3H_7$	1804-93-9	182	[228]*			1.59
изо- $C_3H_7$	1611-31-0	182				
$C_4H_9$	107-66-4; 72283-56-8	210	250 разл	1.06; 1.16; 1.058; 1.074	1.429; 1.428	1.72
изо- $C_4H_9$	6303-30-6	210		1.074	1.434	
$C_6H_{13}$	-	266		1.018	1.435	
2-EtC <sub>6</sub>	298-07-7	322		1.026; 0.97	1.440	

Примечание: \* – в квадратных скобках приведено расчетное значение  $T_{кип}$  (оценка авторов).

Таблица 2

Физико-химические характеристики и газохроматографические индексы удерживания простейших триалкилфосфатов

Table 2

Physicochemical properties and gas chromatographic retention indices of the simplest trialkyl phosphates

R в (RO) <sub>3</sub> PO	CAS №	M	T <sub>кип</sub>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	RI
CH <sub>3</sub>	512-56-1	140	197; 196; 195*; 196-198	1.197; 1.213; 1.2145; 1.210	1.395; 1.396; 1.393-1.397	902 ± 10
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	78-40-0	182	215; 216; 215.6	1.072; 1.07	1.403; 1.405	1096 ± 9
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	513-08-6	224	[250]*	1.012; 1.017	1.416	1365 ± 9
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	513-02-0	224	224	0.970	1.407	1182**
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	126-73-8	266	289	0.9766	1.4249	1622 ± 6
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	126-71-6	266	264; [265]; [266]	0.965	1.420	1488 ± 8
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	2528-38-3	308	[323]; [327]	0.961; 0.954-0.958	1.432; 1.429-1.432	1922
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	919-62-0	308	[302]; [297.7]	0.962	1.434	1779

Примечания: \* – в квадратных скобках здесь и далее приведены расчетные значения T<sub>кип</sub>; \*\* – известные единичные значения RI указаны без стандартных отклонений.

Для сравнения с диалкилфосфатами в табл. 2 приведены аналогичные характеристики гораздо более подробно охарактеризованных триалкилфосфатов (на это указывает, в том числе, отсутствие пустых граф в таблице). В отличие от диэфиров они стабильнее при температурах кипения, а для большинства известны индексы удерживания (RI). Поскольку во всех случаях T<sub>кип</sub>(ди) < T<sub>кип</sub>(триэфир), то можно было полагать, что аналогичное неравенство должно выполняться для индексов удерживания, RI(ди) < RI(триэфир).

И, наконец, представляет интерес непосредственное сравнение полярности ди- и триалкилфосфатов. Из многочисленных известных характеристик этого свойства целесообразно выбрать величины, вычисляемые на основании известных данных табл. 1, 2 и в наибольшей степени соответствующие хроматографическим параметрам удерживания. Этим условиям отвечает представление любых монотонно варьирующих в рядах гомологов свойств (A) в форме индексов I(A) [3]:

$$I(A) = I_n + (I_{n+1} - I_n) (A - A_n) / (A_{n+1} - A_n), \quad (2)$$

где A, A<sub>n</sub> и A<sub>n+1</sub> (удовлетворяют неравенству A<sub>n</sub> < A < A<sub>n+1</sub>) – значения свойства A для характеризованного соединения и реперных n-алканов с числом атомов углерода в молекуле n и (n+1), которым присвоены значения I<sub>n</sub> = 100n и I<sub>n+1</sub> = 100(n+1).

Пересчет таких разнородных величин как молекулярные массы (M), температуры кипения (T<sub>кип</sub>) и молярные рефракции (MR<sub>D</sub>) в соответствующие индексы I<sub>M</sub>, I<sub>T</sub> и I<sub>MRD</sub> обеспечивает возможность их непосредственного сопоставления друг с другом. При этом разности ΔI<sub>T-M</sub> = I<sub>T</sub> - I<sub>M</sub> и ΔI<sub>T-MRD</sub> = I<sub>T</sub> - I<sub>MRD</sub> являются критерием полярности органических соединений [10] и, если она велика, указывают на необходимость получения производных таких аналитов для газохроматографического анализа [3]. Конкретные граничные значения указанных разностей, предложенные в работе [3], указаны в табл. 3.

Значения индексов I<sub>M</sub>, I<sub>T</sub> и I<sub>MRD</sub> для простейших ди- и триалкилфосфатов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> приведены в табл. 4. Их сравнение приводит к достаточно парадоксаль-

Таблица 3

Граничные значения разностей индексов температур кипения и молекулярных масс (ΔI<sub>T-M</sub>) и температур кипения и молярных рефракций (ΔI<sub>T-MRD</sub>) для классификации полярности аналитов и необходимости получения их производных для газохроматографического анализа [3]

Table 3

Limiting values of the differences for the indices of the boiling points and molecular masses (ΔI<sub>T-M</sub>) and the indices of the boiling points and molar refractions (ΔI<sub>T-MRD</sub>) for the classification of the analyte polarity and the necessity of their conversion into the derivatives for the gas chromatographic analysis

ΔI <sub>T-M</sub> < 400 ΔI <sub>T-MRD</sub> < 600	400 < ΔI <sub>T-M</sub> < 600 600 < ΔI <sub>T-MRD</sub> < 800	ΔI <sub>T-M</sub> > 600 ΔI <sub>T-MRD</sub> > 800
Слабополярные аналиты. Получение производных не требуется	Среднеполярные аналиты. Получение производных желательно, но не обязательно	Сильно полярные аналиты. Получение производных, безусловно, необходимо

Таблица 4

Характеристика полярности ди- и триалкилфосфатов на основании сравнения индексов температур кипения, молекулярных масс и молярных рефракций [3]

Table 4

Polarity characteristics of di- and trialkyl phosphates based on the comparison of their indices of boiling points, molecular masses and molar refractions

Подгруппа эфиров	R	$I_M$	$I_T$	$I_{MRD}$	$\Delta I_{T-M}$	$\Delta I_{T-MRD}$
Диалкилфосфаты	$(CH_3)_2$	886	1005	455	119	550
	$(C_2H_5)_2$	1086	1137	655	51	482
	$(C_3H_7)_2$	1285	1264	856	-21	408
	$(C_4H_9)_2$	1486	1385	1056	-101	329
Триалкилфосфаты	$(CH_3)_3$	986	1100	560	114	540
	$(C_2H_5)_3$	1286	1204	860	-82	344
	$(C_3H_7)_3$	1586	1402	1161	-184	241
	$(C_4H_9)_3$	1886	1615	1462	-271	153

ным результатам. По критерию  $\Delta I_{T-M} < 400$  не только триалкилфосфаты, но и диалкилфосфаты, содержащие в молекулах активные атомы водорода, относятся к **слабополярным** соединениям (!). Максимальной полярностью закономерно обладают простейшие гомологи (триметил- и диметилловые эфиры), но для следующих гомологов значения  $\Delta I_{T-M}$  становятся отрицательными (!). По второму же критерию  $\Delta I_{T-MRD}$  простейшие диалкилфосфаты  $C_1-C_3$  и триметилфосфат попадают в разряд среднеполярных аналитов, которые теоретически могут быть проанализированы без получения производных.

Тем не менее, экспериментальная проверка возможностей газохроматографического и хромато-масс-спектрометрического анализа диалкилфосфатов в составе полученных реакционных смесей на примере продуктов взаимодействия  $P_2O_5$  с тремя алифатическими спиртами (1-пропанол, 2-пропанол и 1-бутанол) показала, что **ни в одном случае такие продукты не были зарегистрированы**. В табл. 5 сопоставлены аналитические параметры (масс-спектры и индексы удерживания) компонентов полученных реакционных смесей. Доказательством протекания реакции (1) и, следовательно, наличия

Таблица 5

Аналитические параметры компонентов реакционных смесей спиртов ROH с фосфорным ангидридом, обнаруженных в результате их газохроматографического и хромато-масс-спектрометрического анализа

Table 5

Analytical parameters of reaction mixtures alcohol constituents with the phosphorous anhydride revealed after their gas chromatographic and GC-MS analysis

R в ROH	RI (GC)	RI (GC-MS)	Масс-спектр: $m/z \geq 39$ ( $I_{отн} \geq 2\%$ )	$RI_{справ}$ идентификация
$C_3H_7$	-*	$816 \pm 1$	116(-) <b>M</b> , 87(6), 75(59), 74(4), 59(5), 58(4), 57(100), 56(2), 43(28), 42(14), 41(18), 39(5)	$789 \pm 6$ ; $C_2H_5CO_2C_3H_7$
	-	$992 \pm 1$	160(-) <b>M</b> , 131(18), 102(3), 101(44), 89(22), 75(3), 60(4), 59(89), 58(6), 57(6), 47(8), 44(4), 43(100), 42(7), 41(29), 39(6)	$998 \pm 8$ ; $C_2H_5CH(OC_3H_7)_2$
	$1363 \pm 1$	-	-	$1365 \pm 9$ ; $(C_3H_7O)_3PO$
изо- $C_3H_7$	-	$914 \pm 1$	100(3), 87(18), 85(3), 75(10), 73(3), 72(4), 71(4), 63(2), 58(4), 57(100), 56(9), 55(6), 46(2), 45(56), 44(3), 43(9), 42(3), 41(54), 39(7)	NI**
	$1178 \pm 1$	-	-	$1182$ ; (изо- $C_3H_7O)_3PO$
$C_4H_9$	$1247 \pm 1$	$1260 \pm 1$	202(-) <b>M</b> , 159(15), 130(3), 129(42), 128(4), 103(18), 89(2), 74(4), 73(74), 72(7), 71(3), 58(6), 57(100), 56(8), 55(24), 47(2), 44(4), 43(13), 42(3), 41(39), 39(5)	$1267 \pm 14$ ; $C_3H_7CH(OC_4H_9)_2$
	$1618 \pm 1$	-	-	$1622 \pm 6$ ; $(C_4H_9O)_3PO$

Примечания: \* – здесь и далее прочерк соответствует компонентам, либо отсутствующим в реакционных смесях, либо таким, которые не могут быть однозначно опознаны по индексам удерживания; \*\* – неидентифицированный компонент (возможно диизопропилкеталь ацетона, см. текст).

в них диалкилфосфатов, является присутствие в составе всех смесей следов триалкилфосфатов, идентифицированных по значениям  $Rf$ . Следует, правда, заметить, что такие триэфиры обнаружены только при газохроматографическом анализе неразбавленных реакционных смесей, тогда как хромато-масс-спектрометрически (разбавление в 50-100 раз) их обнаружить не удается даже в режиме селективного детектирования характеристических для алкилфосфатов ионов  $[P(OH)_4]^+$  с массовым числом 99. Возможно, что причиной этого стала недостаточная для подобных соединений инертность используемой хроматографической колонки [11] в сочетании с высокой химической активностью триалкилфосфатов. Давно известно, что такие эфиры являются активными алкилирующими агентами [12-14], с чем связывают токсичность пестицидов – производных фосфорной кислоты. По активности в реакциях алкилирования триалкилфосфаты не уступают таким известным реагентам как диалкилсульфаты  $(RO)_2SO_2$ .

Помимо следов триалкилфосфатов в качестве основных компонентов реакционных смесей  $P_2O_5$  с первичными спиртами  $ROH$  были обнаружены диалкилацетали соответствующих альдегидов  $R'CH(OR)_2$ , в случае 1-пропанола – еще более окисленная форма – пропиловый эфир пропионовой кислоты  $C_2H_5CO_2C_3H_7$ , а в случае 2-пропанола – неидентифицированный компонент с  $Rf$   $914 \pm 1$ . По значению  $Rf$  он соответствует диизопропилацеталю ацетона  $(CH_3)_2C[OCH(CH_3)_2]_2$  (справочное значение  $894 \pm 2$ ), но, поскольку масс-спектр такого кетала неизвестен, это предположение требует дополнительной проверки. Кроме того, следует отметить, что индексы удерживания других минорных компонентов, регистрируемых в условиях газохроматографического анализа, не совпадают с индексами удерживания компонентов в условиях хромато-масс-спектрометрического анализа (иной прибор и другая колонка). Это может быть обусловлено их образованием не непосредственно при взаимодействии  $P_2O_5$  со спиртами (1), а в нагретом испарителе хроматографа при разложении других (менее летучих) компонентов во время дозирования проб.

Таким образом, несмотря на отсутствие теоретических ограничений, газовая хроматография как метод разделения непригодна для среднеполярных диалкиловых эфиров трехосновной фосфорной кислоты, содержащих в молекулах один активный атом водорода. В качестве основных причин этого можно назвать следующие:

– диалкилфосфаты являются достаточно сильными кислотами ( $pK_a = 1.3-1.7$ ), константы кислотности которых на 2.5 порядка больше, чем, например, у моноалкилфталатов;

– в моноалкиловых эфирах органических дикарбоновых кислот возможно образование внутримолекулярных водородных связей, что дополнительно снижает их полярность и повышает «доступность» для газохроматографического разделения. Вероятность же образования таких Н-связей в диалкилфосфатах представляется невысокой;

– большинство кислых эфиров представляют собой достаточно реакционноспособные соединения. Моноалкилфталаты, например, нестабильны в условиях газохроматографического разделения [4, 5] и являются ацилирующими реагентами. Однако эфиры фосфорной кислоты (в том числе триалкиловые) проявляют алкилирующие свойства даже при низких температурах, что снижает их стабильность в процессе разделения за счет возможности взаимодействия с неподвижной фазой колонки.

Каждая из указанных причин по отдельности, скорее всего, не может ограничивать применимость газовой хроматографии к соединениям рассматриваемого класса. Однако их совместное действие оказывается именно тем фактором, который определяет невозможность газохроматографического разделения диалкилфосфатов.

Такие формально отрицательные результаты хроматографической характеристики диалкилфосфатов следует считать весьма полезными для теории и практики газовой хроматографии. Во-первых, они позволяют скорректировать применимость ранее предложенного критерия оценки возможностей газохроматографического анализа соединений разных классов [3]. Во-вторых, сформулированные на примере эфиров фосфорной кислоты выводы могут быть распространены на кислые эфиры других сильных неорганических кислот, в том числе моноалкилсульфаты, диалкиларсенаты, диалкилбораты и т.д. Газохроматографический анализ всех подобных соединений требует их превращения в производные, не содержащие активных атомов водорода.

## БЛАГОДАРНОСТИ

*Работа выполнена с использованием оборудования ресурсного центра по направлению «Химия» при Институте химии Санкт-Петербургского государственного университета. Авторы выражают благодарность сотрудникам центра за содействие.*

## ACKNOWLEDGEMENTS

*This work was carried out using the equipment of the "Chemistry" Resource Center at the Institute for Chemistry of St. Petersburg State University. The authors are grateful to the staff of the Center for assistance.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Свойства органических соединений. Справочник. Под ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. 519 с.
2. Zenkevich I.G. Derivatization of Analytes in Chromatography: General Aspects // *Encyclopedia of Chromatography*. Ed. J. Cazes. 3<sup>rd</sup> Edn. New York: Taylor & Francis. 2010. V. 1. P. 562-566.
3. Зенкевич И.Г. Физико-химические константы органических соединений как критерий необходимости получения производных для их газохроматографического анализа // *Журн. аналит. химии*. 2010. Т. 65, № 3. С. 272-280.
4. Зенкевич И.Г., Фахретдинова Л.Н. Термическая нестабильность моноалкиловых эфиров фталевой кислоты в условиях газохроматографического разделения // *Аналитика и контроль*. 2015. Т. 19, № 2. С. 175-182.
5. Зенкевич И.Г., Фахретдинова Л.Н. Хроматографическая и хромато-масс-спектральная характеристика моноэфиров дикарбоновых кислот // *Журн. аналит. химии*. 2016. Т. 71, № 12. С. 1296-1307.
6. Зенкевич И.Г., Фахретдинова Л.Н. Особенности газохроматографического анализа алифатических дикарбоновых кислот // *Аналитика и контроль*. 2015. Т. 19, № 1. С. 52-58.
7. Зенкевич И.Г., Фахретдинова Л.Н. Возможности газохроматографического определения труднолетучих дикарбоновых кислот // *Журн. аналит. химии*. 2016. Т. 71, № 2. С. 420-427.
8. McConnell M.L.. Distribution of phthalate monoesters in an aquatic food web. Report № 426. Burnaby, Canada: Simon Fraser Univ. 2007. 68 p.
9. The NIST 14 Mass Spectral Library (NIST14/2014/EPA/NIH). Software/Data Version (NIST 14); NIST Standard Reference Database, Number 69, August 2014. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899; <http://webbook.nist.gov> (дата обращения ноябрь 2016 г.).
10. Heberger K., Zenkevich I.G. Comparison of physicochemical and gas chromatographic polarity measures for simple organic compounds // *J. Chromatogr. A*. 2010. V. 1217. P. 2895-2902.
11. Зенкевич И.Г., Морозова Т.Е., Кларк-Карская Ю.Ф. Критерий инертности газохроматографических систем // *Журн. аналит. химии*. 2014. Т. 69, № 12. С. 1242-1253.
12. Toy A.D.F. The use of trimethyl phosphate as a methylation agent // *J. Am. Chem. Soc.* 1944. V. 66, № 3. P. 499.
13. The nuclear alkylation of arylamines by trialkyl phosphates / F.W. Jones [et al.] // *Chem. Commun.* 1966. P. 18-19.
14. Trippett S. *Organophosphorous Chemistry*. London: Royal Soc. Chem. 1978. 295 p.

## REFERENCES

1. *Svoistva organicheskikh soedinenii. Spravochnik* [Properties of Organic Compounds. Reference Book]. Ed. A.A. Potekhin. St. Petersburg. Khimia Publ. 1984. 519 p. (In Russian).
2. Zenkevich I.G. *Derivatization of analytes in chromatography: general aspects. In Encyclopedia of Chromatography*. Ed. J. Cazes. 3<sup>rd</sup> Edn. New York: Taylor & Francis. 2010, vol. 1, pp. 562-566.
3. Zenkevich I.G. Physicochemical constants as a factor determining the need for the derivatization of organic substances in analysis by gas chromatography. *J. Anal. Chem.*, 2010, vol. 65, no. 3, pp. 267-275. doi: 10.1134/S106193481003010X.
4. Zenkevich I.G., Fakhretdinova L.N. [Thermal instability of monoalkyl esters of phthalic acid in conditions of gas chromatographic separation]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 2, pp. 175-182 (In Russian). doi: 10.15826/analitika.2015.19.2.013.
5. Zenkevich I.G., Fakhretdinova L.N. Chromatographic and chromatographic characteristics of dicarboxylic acid monoesters. *J. Anal. Chem.*, 2016, vol. 71, no. 12, pp. 1213-1223. doi: 10.1134/S106193481612011X.
6. Zenkevich I.G., Fakhretdinova L.N. [Features of gas chromatographic analysis of aliphatic dicarboxylic acids]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 1, pp. 52-58 (In Russian). doi: 10.15826/analytika.2015.19.1.001.
7. Zenkevich I.G., Fakhretdinova L.N. Potentials of gas chromatography in the determination of low-volatile dicarboxylic acids. *J. Anal. Chem.*, 2016, vol. 71, no. 4, pp. 402-409. doi: 10.1134/S1061934816020167.
8. McConnell M.L. *Distribution of phthalate monoesters in an aquatic food web. Report no. 426*. Burnaby, Canada: Simon Fraser Univ. 2007. 68 p.
9. *The NIST 14 Mass Spectral Library (NIST14/2014/EPA/NIH). Software/Data Version (NIST 14); NIST Standard Reference Database, Number 69, August 2014*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899; <http://webbook.nist.gov> (accessed November 2016).
10. Heberger K., Zenkevich I.G. Comparison of physicochemical and gas chromatographic polarity measures for simple organic compounds *J. Chromatogr. A*, 2010, vol. 1217, pp. 2895-2902. doi: 10.1016/j.chroma.2010.02.037.
11. Zenkevich I.G., Morozova T.E., Klark-Karskaya Yu.F. Inertness criterion for gas-chromatographic systems. *J. Anal. Chem.*, 2014, vol. 69, no. 12, pp. 1130-1140. doi: 10.1134/S1061934814120156.
12. Toy A.D.F. The use of trimethyl phosphate as a methylation agent. *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, vol. 66, no. 3, p. 499.
13. Jones F.W., Osborne G.O., Sutherland G.J., Topsom R.D., Vaghan J. The nuclear alkylation of arylamines by trialkyl phosphates. *Chem. Commun.*, 1966, pp. 18-19.
14. Trippett S. *Organophosphorous Chemistry*. London: Royal Soc. Chem. 1978. 295 p.