


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ
Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ
В ГЭК И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ
ЗАИМСТВОВАНИЯ
Заведующий кафедрой
(д.х.н., профессор)

 Кремлева Т.А.
2019 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

(магистерская диссертация)

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭМУЛЬГИРУЮЩИХ СВОЙСТВ
АЛКИЛФОСФАТОВ**

Магистерская программа «04.04.01 «Химия: Химия нефти и экологическая
безопасность»

Выполнил (а) работу
Студент (ка) 2 курса
очной формы обучения



Евсеева
Наталья
Сергеевна

Научный руководитель:
(к.х.н., доцент)



Беляцкий
Михаил
Кириллович

Рецензент
(старший эксперт отдела
экспертов ООО «ТННЦ»,
к.т.н.)



Мазаев
Владимир
Владимирович

г. Тюмень, 2019

2.3.3 Синтез монотридецилфосфата и дитридецилфосфата	30
2.3.4 Синтез монопентадецилфосфата и дипентадецилфосфата.....	32
2.3.5 Синтез моногептадецилфосфата и дигептадецилфосфата.....	35
2.4 Определение эмульгирующих свойств	35
2.4.1 Приготовление обратной эмульсии.....	35
2.4.2 Определение электростабильности водонефтяных эмульсий	36
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	37
3.1 Синтез алкилфосфатов реакцией фосфорилирования фосфорным ангидридом в различных условиях.....	40
3.1.1 Влияние температуры на реакцию	40
3.1.2 Влияние продолжительности на реакцию	43
3.1.3 Влияние соотношения исходных соединений.....	45
3.1.4 Влияние длины углеводородного радикала.....	50
3.1.4.1 Анализ алкилфосфатов методами индикаторного и потенциометрического титрования	53
3.3 Анализ эмульгирующих свойств полученных соединений	56
ВЫВОДЫ	57
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	59

2.3.3 Синтез монотридецилфосфата и дитридецилфосфата	30
2.3.4 Синтез монопентадецилфосфата и дипентадецилфосфата.....	32
2.3.5 Синтез моногептадецилфосфата и дигептадецилфосфата.....	35
2.4 Определение эмульгирующих свойств	35
2.4.1 Приготовление обратной эмульсии.....	35
2.4.2 Определение электростабильности водонефтяных эмульсий.....	36
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	37
3.1 Синтез алкилфосфатов реакцией фосфорилирования фосфорным ангидридом в различных условиях.....	40
3.1.1 Влияние температуры на реакцию	40
3.1.2 Влияние продолжительности на реакцию	43
3.1.3 Влияние соотношения исходных соединений.....	45
3.1.4 Влияние длины углеводородного радикала.....	50
3.1.4.1 Анализ алкилфосфатов методами индикаторного и потенциометрического титрования	53
3.3 Анализ эмульгирующих свойств полученных соединений	56
ВЫВОДЫ	57
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	59

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа магистра состоит из 62 с., 13 рис., 12 табл., 22 схем, 41 лит. ссылок.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭМУЛЬГИРУЮЩИХ СВОЙСТВ АЛКИЛФОСФАТОВ.

Цель работы: Синтез алкилфосфатов реакций фосфорилирования индивидуальных жирных спиртов C9-C17 и исследование их эмульгирующих свойств эмульгаторов обратных эмульсий.

Задачи работы: Синтез ряда смесей моно- и диалкилфосфатов в условиях реакции между фосфорным ангидридом и жирных спиртов C9-C17, имеющих нечетное количество атомов углерода в алкильном радикале, определение оптимальных условий синтеза и соотношения исходных веществ для получения эффективных эмульгаторов обратных эмульсий, исследование применимости потенциметрического и волюмометрического методов титрования для определения продуктов реакции фосфорного ангидрида и жирных спиртов C9-C17.

В работе был проведен синтез смесей алкилфосфатов, содержащих различные алкильные заместители. Было определено и проанализировано содержание моно- и диалкилфосфатов в смеси в зависимости от различных условий реакции с помощью метода титрования. Показана не применимость водного потенциметрического титрования для определения компонентного состава полученных смесей. Для всех смесей полученных соединений были найдены их физические константы и определены спектральные характеристики. С использованием полученных смесей алкилфосфатов в качестве эмульгаторов, получены обратные эмульсии на основе минерального масла, определена их электростабильность.

Ключевые слова: алкилфосфаты, жирные спирты, фосфорилирование, титрование, поверхностно-активные вещества.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ГЛБ – гидрофильно-липофильный баланс ПАВ –

поверхностно-активные свойства CCl_4 –

четырёххлористый углерод ЯМР-спектр – спектр

ядерно-магнитный резонанса ИК-спектр –

инфракрасный спектр P_2O_5 – фосфорный

ангидрид

МАФ - моноалкилфосфат

ДАФ - диалкилфосфат

МТФ - монотридецилфосфат

ДТФ - дитридецилфосфат

МПФ - монопентадецилфосфат

ДПФ - дипентадецилфосфат

ФК – фосфорная кислота

T - температура

t - время

C:A – соотношение спирт:ангидрид

t.пл. – температура плавления

ВВЕДЕНИЕ

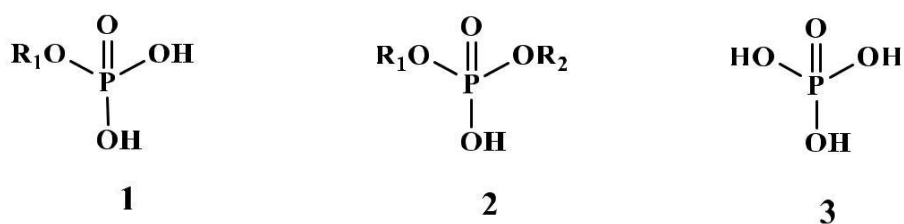
Область химии фосфорорганических эфиров представляет все больший интерес и важность в химической промышленности. Это особенно очевидно в индустрии поверхностно-активных веществ (ПАВ). В результате экологических проблем и изменяющихся потребностей населения появляются возможности для более широкого применения поверхностно-активных веществ, действующих в качестве эффективных очищающих средств и обладающих свойствами низкого раздражения, низкой токсичности, химической стабильности и способности к биологическому разложению.

Неполные алкилфосфаты являются известными ионогенными ПАВ, которые активно используются в разных отраслях промышленности [1,2]. В технике они служат противоизносными присадками в смазочных маслах и смазочно-охлаждающих жидкостях, также они нашли широкое применение как добавки к моторным маслам, предотвращая образование нагара и отложений. Алкилфосфаты обладают противокоррозионными свойствами. Действие эфиров как ингибиторов коррозии объясняется хемосорбцией на оксидированной поверхности металла, менее чем за одну минуту образуется мономолекулярный слой ПАВ, а далее образуются двойной и полимолекулярный слои адсорбированного ПАВ [3]. Также в последнее время возрос интерес к использованию фосфорорганических эфиров в качестве вспомогательных реагентов в процессах добычи нефти.

Короткоцепочные эфиры фосфорной кислоты являются сильными кислотами с антикоррозионными, антибактериальными, смачивающими и диспергирующими свойствами наряду с хорошей растворимостью. Эфиры с более длинной цепью обладают худшей растворимостью в воде и являются более слабыми кислотами. Сложные эфиры фосфорной кислоты гидролитически стабильны, особенно в щелочноземельных условиях, что дает возможность использовать их в смесях для чистки поверхности, применяемых в жестких условиях [4].

Все методы, применяемые для получения сложных эфиров, большей частью можно считать общими, однако, применимость их для разных групп соединений и даже для разных соединений различна. Также, в литературе крайне мало источников, в которых информация о синтезе фосфатных эфиров была информативна на счет конкретных условий реакций, предположения получаемых продуктов и их выхода. В ряде источников приведенная информация не только не соотносится в основных положениях между собой, но и противоречит друг другу. Кроме того, описанные методы синтеза применяются чаще всего к техническим смесям жирных спиртов – основного алкилирующего агента при синтезе алкилфосфатов, и нет возможности оценить влияние различных углеводородных радикалов на свойства полученных соединений.

В промышленности же алкиловые эфиры фосфорной кислоты – основы поверхностно-активных веществ, получают по реакции взаимодействия смеси высших спиртов с фосфорным ангидридом, в результате которой, как правило, образуется смесь моно- (далее по тексту для обозначения основных соединений приняты обозначения цифрами - **1**) и диэфиров (**2**), а также небольшое количество ортофосфорной кислоты (**3**) [5]. Однако, данных о механизме данного взаимодействия имеется крайне мало.



Тем не менее, существует оптимальное соотношение этих соединений, при котором образуется смесь, обладающая наилучшими показателями эмульгирующей способности. На соотношение моно-, диэфиров и фосфорной кислоты в продуктах реакции возможно влиять с помощью ряда факторов, таких как, условия проведения синтеза (температура и продолжительность), а также начальное соотношение исходных спирта и фосфорного ангидрида и их чистота.

Учитывая, неоднозначность процесса алкилирования представляет интерес технологического синтеза, применимый к индивидуальным жирным спиртам. В свою очередь, нахождение наилучшего соотношения факторов, которые оптимизируют свойства смеси эфиров, используемых в качестве ПАВ, требует детального изучения реакции фосфорного ангидрида и жирных спиртов, что в свою очередь является актуальной задачей в области промышленной химии.

Исходя из этого, целью настоящей работы является изучение методов получения алкиловых эфиров фосфорной кислоты с длиной углеводородного радикала C₉-C₁₇ и исследование их поверхностно-активных свойств для использования в качестве эмульгаторов обратных эмульсий на их основе.

Задачи данной работы заключались в следующем:

- 1) Синтез и идентификация ряда смесей моно- и диалкиловых эфиров фосфорной кислоты путем взаимодействия фосфорного ангидрида и жирных спиртов C₉-C₁₇, имеющих нечетное количество атомов углерода в алкильном радикале;
- 2) Нахождение оптимальных условий синтеза и соотношения исходных веществ для применения их в качестве основы для обратных эмульсий;
- 3) Титрование как метод определения содержания моно-, диалкилфосфатов и фосфорной кислоты в смеси;
- 4) Определения содержания моно-, диалкилфосфатов и фосфорной кислоты в смеси методом титрования;
- 5) Приготовление обратных эмульсий и определение их электростабильности в присутствии полученных смесей эфиров.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Эмульсии и их свойства

Эмульсия - дисперсная система, состоящая из микроскопических капель жидкости (дисперсной фазы), распределенных в другой жидкости (дисперсионной среде) [6]. В зависимости от типа стабилизируемых капель получают эмульсии типа масло-в-воде (прямые) или вода-в-масле (обратные) (Рис. 1.1). Также распространены эмульсии «множественного» типа, в дисперсной фазе которых диспергированы еще более мелкие капли являющиеся дисперсионной средой [7]. В настоящее время существуют два основных направления использования обратных эмульсий: приготовление буровых растворов на углеводородной основе [8,9] и создание эмульсионных взрывчатых веществ [10,11].

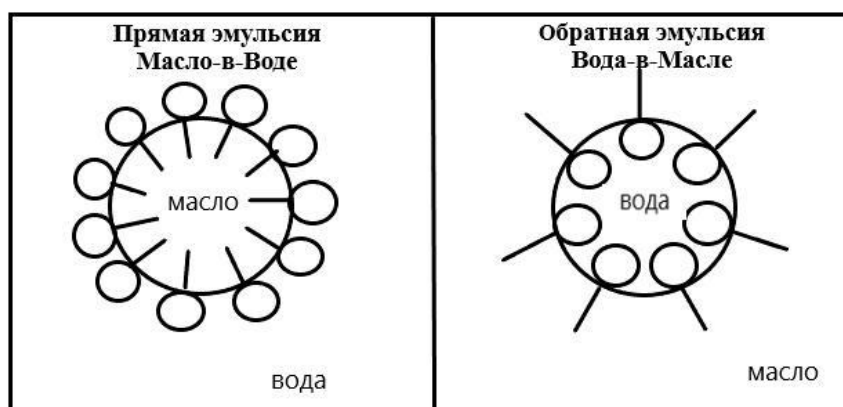


Рисунок 1.1. Типы эмульсий

Для стабилизации обратных эмульсий используют добавки эмульгаторов, которые представляют собой ПАВ, уменьшающие силы поверхностного натяжения между частицами воды и синтетической жидкостью (или нефти) [12]. Эмульгаторы, как правило, являются спиртами с длиной цепью, жирными кислотами или полимерами и могут быть анионноактивными, катионноактивными и неионногенными. Неполярный конец молекулы притягивается синтетической жидкостью или нефтью, а полярный – водой. Частицы эмульгатора, в свою очередь, образуют пленку на поверхности капель воды, тем самым предотвращая их слипание (Рис. 1.2).

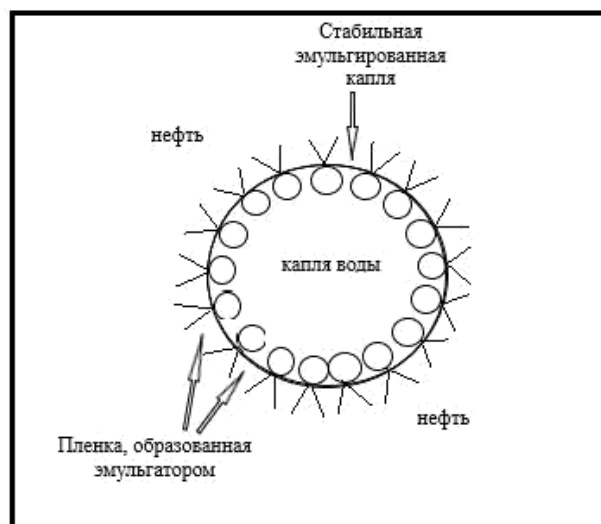


Рисунок 1.2. Строение капли обратной эмульсии

Эмульгатор может быть охарактеризован специальным числом – величиной гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). Если значение ГЛБ заключено в пределах 3-6, образуется обратная эмульсия. Эмульгаторы с числом ГЛБ, равным 8-13, дают эмульсию прямого типа [12].

К числу анионноактивных ПАВ относятся алкилфосфаты, которые обладают высокой растворимостью в фазе масла [1]. В качестве эмульгаторов используются лишь моно- и диэфиры фосфорной кислоты (Рис. 1.3).

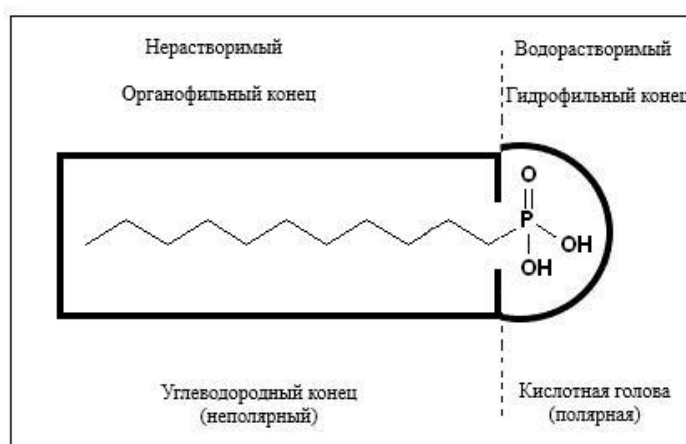


Рисунок 1.3. Пример структуры алкилфосфатного ПАВа

В качестве показателя способности водной фазы к образованию мелкодисперсной эмульсии в нефтяной или синтетической основе в лабораторной практике используют электростабильность. Высокие

показатели электростабильности указывают на высокую стойкость эмульсии и стабильность жидкости. Нефть и синтетические жидкости не проводят электричества. При измерении электростабильности, напряжение (электрический потенциал) между электродами, установленными на фиксированном расстоянии, постепенно увеличивают, пока не происходит слипание частиц воды с образованием непрерывной перемычки или цепи. Чем прочнее эмульсия, тем выше напряжение, необходимое для деэмульгирования и образования электропроводящей цепи [8].

На электростабильность жидкости влияют несколько факторов, таких как:

- Содержание воды.

С увеличением концентрации воды электростабильность снижается, поскольку уменьшается расстояние между частицами воды. При этом в результате слияния частиц воды быстрее образуется электропроводящая цепь, что свидетельствует о снижении электростабильности.

- Смоченная водой твердая фаза

Наличие твердых частиц, смоченных водой, приводит к снижению электростабильности. С точки зрения электропроводимости смоченные водой твердые частицы ведут себя подобно частицам воды. В результате слипания смоченных водой твердых частиц образуется электропроводящая цепь аналогичная цепи из слившихся капель воды, и электростабильность жидкости снижается.

- Стойкость эмульсии.

В свежеприготовленной и неустойчивой водо-углеводородной системе частицы воды крупнее и хуже эмульгированы, поэтому такие смеси обладают значительно более низкой электростабильностью. С увеличением силы сдвига и температуры, а также в результате попадания в систему (например, в буровой раствор) определенной части дисперсной фазы (шлама), стабильность эмульсии в свежеприготовленной системе значительно повышается. В старых

растворах рост концентрации эмульгатора и смачивающего агента ведет к

повышению стойкости эмульсии. В данном случае стабильность эмульсии зависит от размера частиц воды и концентрации эмульгатора

- Температура.

Температура, при которой измеряется электростабильность жидкости, влияет на стабильность эмульсии и ее электропроводность. Для получения значимых данных замеры электростабильности должны проводиться при одинаковой температуре (120°F или 49°C).

- Концентрация солей.

С увеличением концентрации солей электропроводность воды возрастает. Рост концентрация солей ведет к незначительному снижению электростабильности. Кроме того, при добавлении гранулированной соли устойчивость эмульсии временно снижается, пока соль полностью не растворится в водной фазе.

- Насыщенность.

При насыщении водной фазы солями, особенно хлоридом кальция, соль начинает выделяться в виде твердого осадка, смоченного водой, что приводит к снижению электростабильности эмульсии. Для предупреждения снижения электростабильности раствора крайне важно отслеживать концентрацию и виды солей (см. расчеты двухэлементных солей). Для решения данной проблемы посредством снижения соленасыщения и растворения солей достаточно добавить в систему небольшое количество пресной воды.

- Утяжеляющий материал.

При использовании эмульсионных систем в качестве основы для буровых растворов в их состав могут добавлять утяжелители. Буровые растворы высокой плотности, утяжеленные гематитом или каким-либо другим специальным минеральным веществом, как правило, обладают меньшей электростабильностью, чем буровые растворы, утяжеленные баритом.

1.2 Общие сведения о синтезах алкиловых эфиров фосфорной кислоты

В обзоре литературы представлены наиболее часто встречающиеся методы получения алкилфосфатов - это методы окисления алкилфосфитов и реакция взаимодействия первичных спиртов со всевозможными фосфорилирующими агентами, такими как, фосфорный ангидрид, полифосфорная кислота, хлорокись фосфора и различные хлориды фосфора. Одни из самых ранних сообщений посвящены взаимодействию фосфорного ангидрида и высших спиртов, описаны и проанализированы в обзорах [1,13].

Потребности рынка поверхностно-активных веществ требуют использования материалов, обладающих улучшенными свойствами, особенно низкими раздражающими и мягкими. Поэтому со временем развития данного направления проводят исследования для нахождения новых альтернативных способов синтеза алкилфосфатов.

1.2.1 Применение фосфорного ангидрида в синтезе органических фосфатов

Традиционно фосфатные эфиры получают реакцией фосфорного ангидрида со спиртом или этоксилатом спирта. При стехиометрических соотношениях реагенты дают смесь моно- и диалкилфосфатов, близкую к теоретическому молярному соотношению 50:50 [4-13]. Общая последовательность реакций очень сложная, включающая многочисленные промежуточные соединения, но она может быть рационализирована на основе тетраэдрической структуры фосфорного ангидрида (4) (Рис. 1.4).

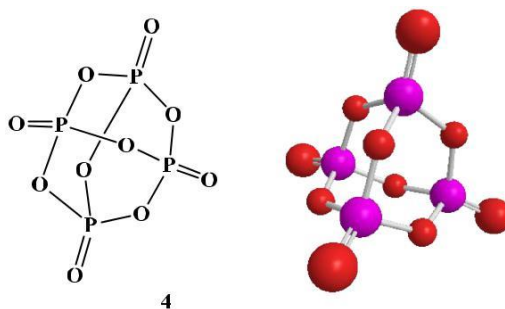


Рисунок 1.4. Структура фосфорного ангидрида 4

Молекула спирта первоначально реагирует с одним из атомов фосфора тетраэдра, что приводит к разрыву соседней фосфор-кислородной связи и открытию тетраэдра до бициклического промежуточного соединения (5). Последовательные реакции с алкоголем приводят к моноциклическим и ациклическим продуктам (Схема 1.1).

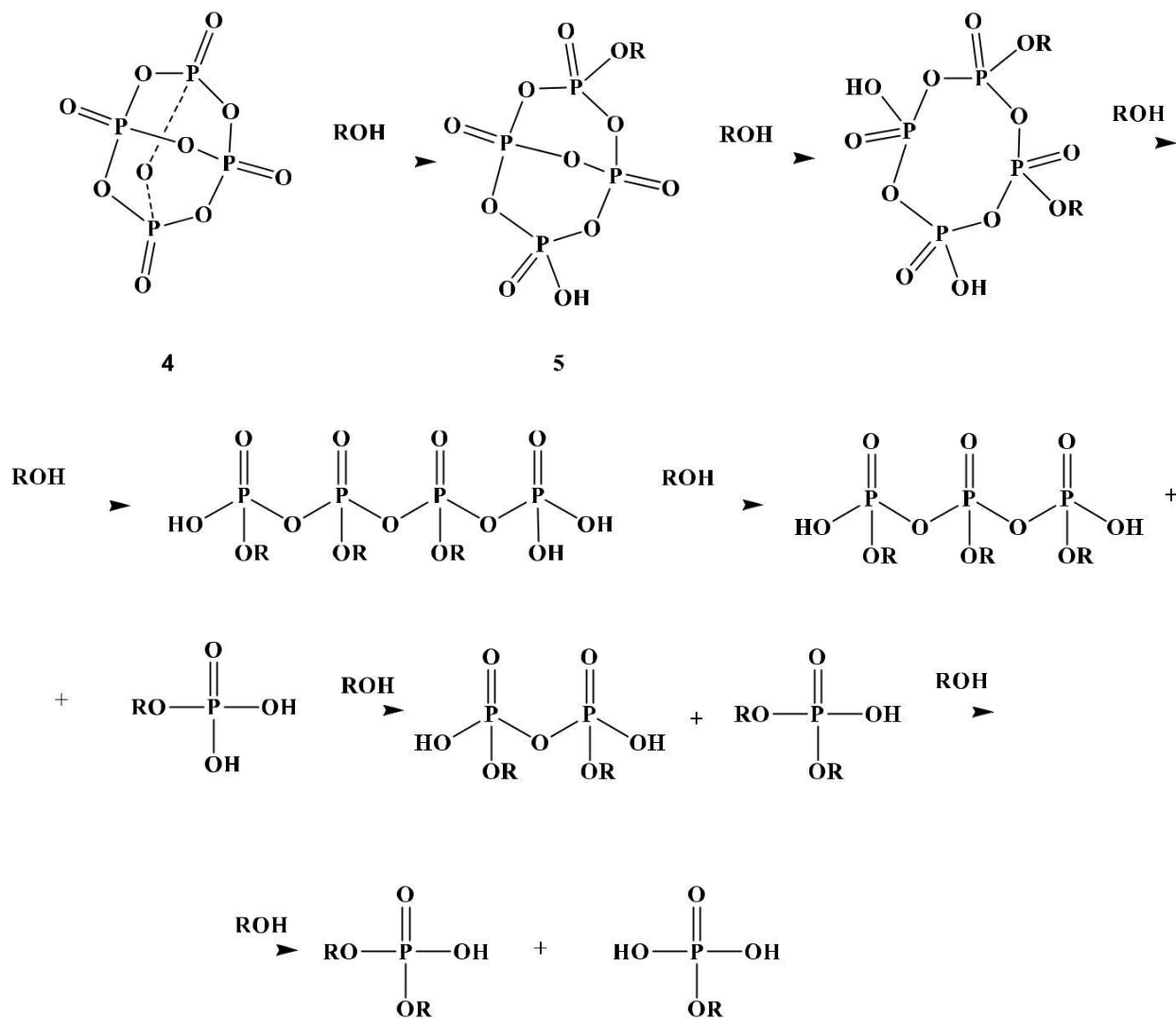


Схема 1.1

Авторы этого исследования утверждают, что полифосфорная кислота представляет собой форму самостоятельных диамера и тримера, однако, на самом деле данная кислота – это смесь полифосфорных кислот. В работе [14] утверждают, что равновесие между различными составляющими частями полифосфорной кислоты зависит от степени гидратации фосфорной кислоты.

1.2.2 Применение полифосфорных кислот в синтезе органических фосфатов

В ряде литературных источников имеется информация, что длинноцепочечные алкиловые эфиры фосфорной кислоты могут быть получены из различных полифосфорных кислот (Схема 1.4) [4,18].

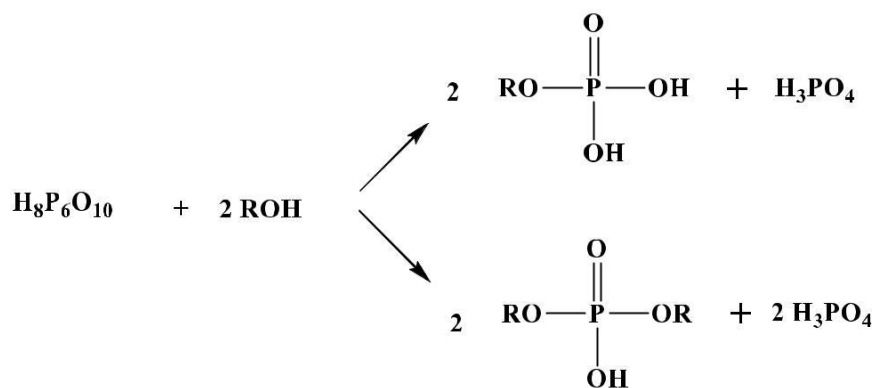


Схема 1.4

Коммерческая полифосфорная кислота (7) составляет от 105 до 117% и состоит она из смеси линейных олигомерных цепочек чередующихся атомов фосфора и кислорода (Рис. 1.5) [20].

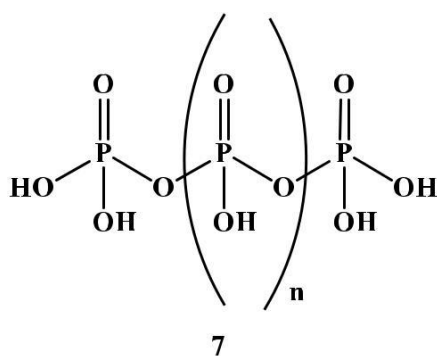


Рисунок 1.5. Структурная формула полифосфорной кислоты, где $n \geq 0$

Полифосфорная кислота может быть получена различными способами, наиболее распространены способы синтеза из влажной фосфорной кислоты путем испарения или путем термического сжигания элементарного фосфора [21]. Это также может быть сделано растворением фосфорного ангидрида в сиропообразной фосфорной кислоте (Схема 1.5) или реакцией оксихлорида фосфора и ортофосфорной кислоты с элиминированием хлористого водорода.

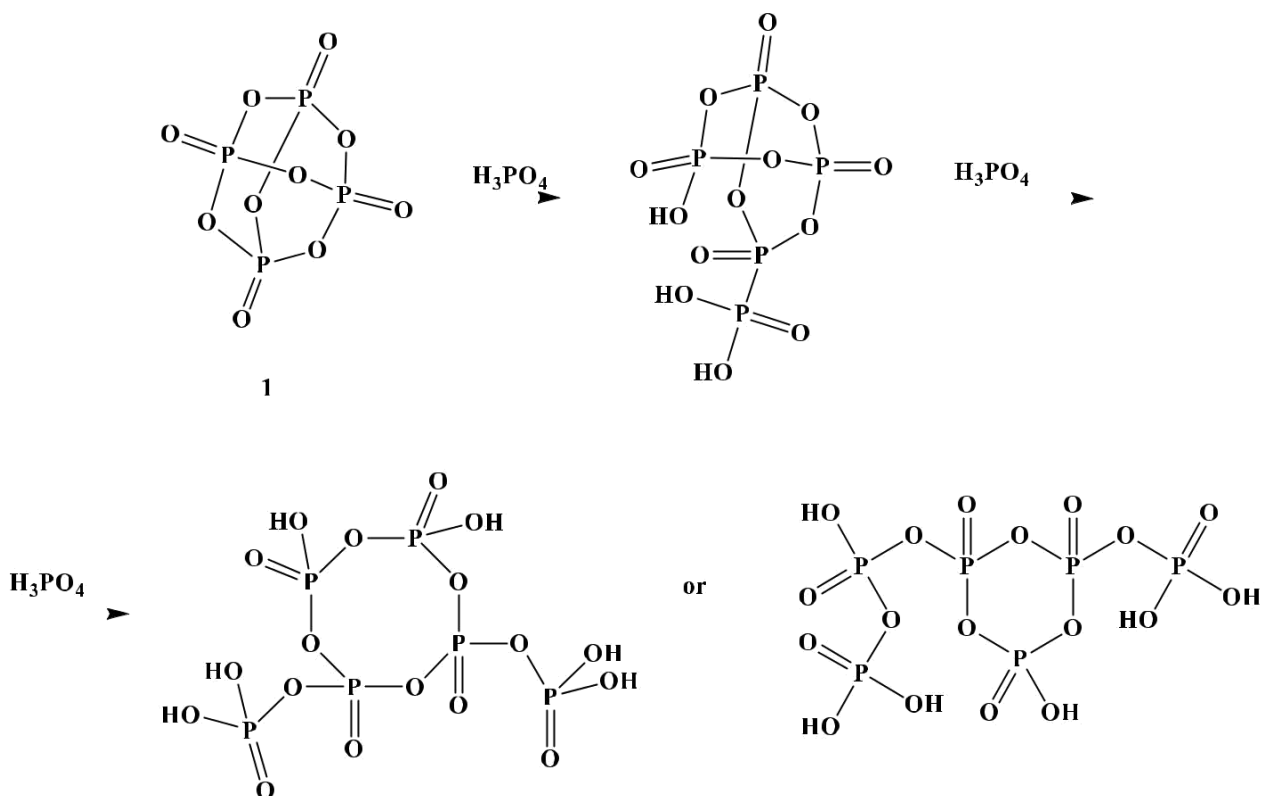


Схема 1.5

Прочность полифосфорной кислоты выражается обычно в процентах от фосфорной кислоты или фосфорного ангидрида. По мере увеличения значения n и соответствующего процентного содержания фосфорной кислоты материал становится все более вязким. Маслянистая жидкость сначала становится эластичной и, наконец, стеклообразным твердым веществом [22].

Однако, линейная полимерная структура полифосфорной кислоты делает ее менее реакционноспособной, чем тетраэдрический ангидрид фосфорной кислоты с более высокой энергией. Он легче растворяется, обычно требуя нагревания для ускорения реакции. Поэтому применение его в промышленности ограничено.

Примером получения алкилфосфатов из полифосфорной кислоты в литературе является, например, работа [23], в которой приводится механизм взаимодействия тетрафосфорной кислоты с октадециловым спиртом (Схема 1.6). В работе установлено, как изменяется состав полученной смеси моно-, диалкилфосфата и фосфорной кислоты в зависимости от различных условий

синтеза и соотношения исходных веществ. Реакцию проводили без растворителя, с добавлением спирта к кислоте в три приема, нагревали до целевой температуры и выдерживали в течение 2-3 часов. Содержание целевых продуктов определяли методом потенциометрического титрования.

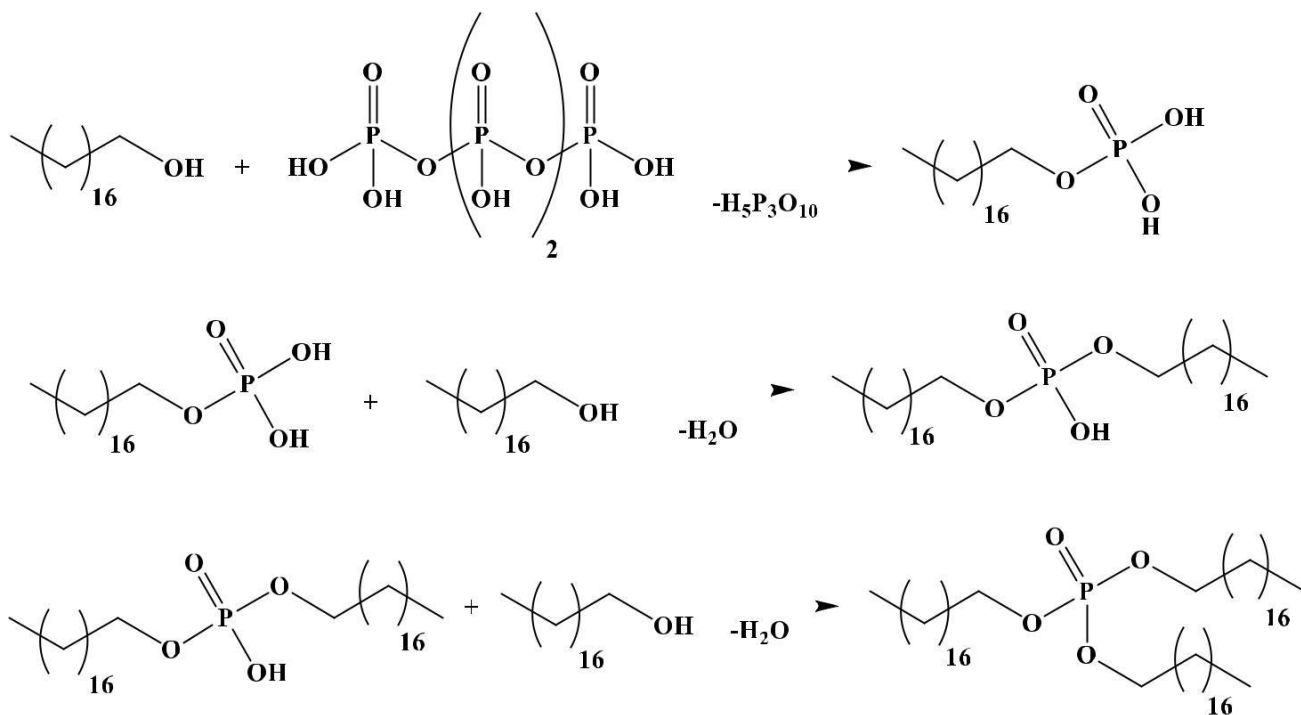


Схема 1.6

Композиции для личной гигиены требуют минимального уровня фосфорной кислоты и остаточного спирта, в дополнение к высокому содержанию моноалкилфосфатов. Эти требования необходимы, чтобы минимизировать раздражающие кожу свойства. Например, присутствие фосфорной кислоты приводит к образованию соли при нейтрализации, что может привести к проблемам с растворимостью или стабильностью (разделением фаз) при приготовлении препарата. Следовательно, такой синтез эфиров требует прилагать значительные усилия на очистку материалов, полученных из полифосфорной кислоты.

1.2.3 Альтернативные способы синтеза органических фосфатов

Несмотря на широкие возможности формирования алкилфосфорных систем путем взаимодействия спиртов с полифосфорными кислотами или фосфорным ангидридом, существуют и другие способы синтеза.

Например, хлорокись фосфора в присутствии оснований до сих пор используется в качестве фосфолирирующего агента (Схема 1.7). Этот реагент рекомендуют применять при получении симметричных триалкилфосфатов [24]. Реакцию можно проводить в пиридине как в растворителе или, например, в бензоле с добавлением расчетного количества третичного амина [24]. Бромокись более реакционноспособна, но применяется редко. Присутствие оснований обязательно, так как в противном случае понижаются выходы вследствие образования алкилгалогенидов (8) и атаки галогенид-ионом алкильной группы протонизованном алкилфосфате.

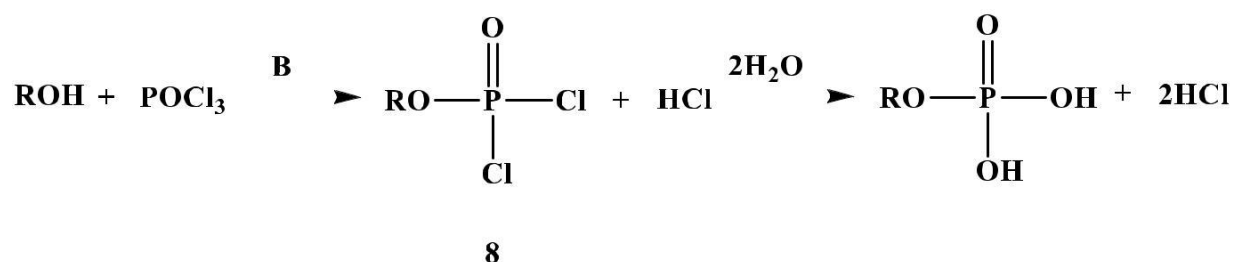


Схема 1.7

Хлорокись фосфора менее подходит для синтеза первичных и вторичных фосфатов [24]. При взаимодействии 1-2 молей спирта с хлорокисью фосфора образуются смеси монохлорфосфата (8), дихлорфосфата (9) и трифосфатов (10) (Рис. 1.6).

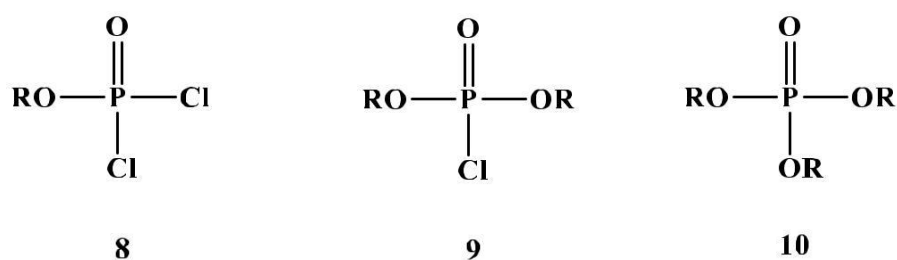


Рисунок 1.6 Структура монохлорфосфатов, дихлорфосфатов и триалкилфосфатов

Однако, данное вещество чаще всего используется в лабораторных целях приготовления алкилфосфатов нежели в коммерческих масштабах. Это связано с несколькими факторами, а именно, с необходимостью применять большой избыток дорогого реагента, высоким уровнем коррозионной активности оксихлорида фосфора, а также необходимостью удаления хлористого водорода из реакционной массы [4].

Пример такого синтеза описан в работе Алана Айткена с соавторами [25], реакция оксихлорида фосфора с первичным спиртом и триэтиламино в толуоле с последующей фильтрацией и обработкой паром дает диалкилфосфаты практически без примесей триалкилфосфата (Схема 1.8).

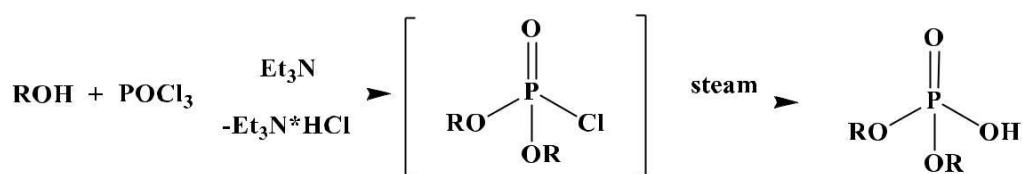


Схема 1.8

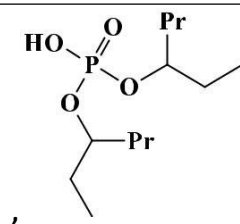
Исследование [25] показало, что в данных условиях образуются преимущественно диалкилфосфаты с хорошими выходами (70-95%), а также этот метод наиболее применим для получения длиноцепочечных алкилфосфатов (Таблица 1.1).

Таблица 1.1

Выход практический полученных различных алкилфосфатов

Формула строения продукта	Выход, об%
1	2
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{OBu} \\ \\ \text{OBu} \end{array}$	78
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{OC}_9\text{H}_{19} \\ \\ \text{OC}_9\text{H}_{19} \end{array}$	93

$\text{RO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$	74
---	----

1	2
	82

Эта процедура в конечном итоге дала лучшие результаты, однако, авторами был также рассмотрен альтернативный подход, включающий обмен сложного эфира диэтилфосфита (**11**) с более длинноцепочечным спиртом с получением (**12**), который затем можно окислить (схема 1.9). Реакция (**11**) с гексаноном в присутствии каталитического гидрида натрия дала дигексилфосфит (**12**) с хорошим выходом.

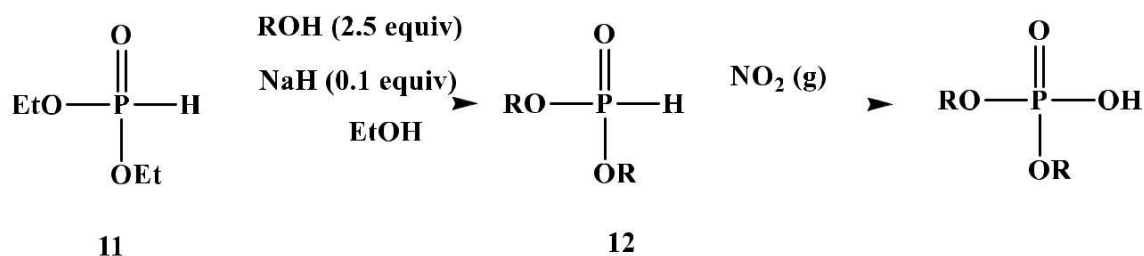


Схема 1.9

Основными продуктами фосфаты являются в реакции Перкова, механизм которого заключается в нуклеофильном присоединении фосфита к карбонильному углероду насыщенных α -хлор-, бромкетонов и альдегидов [26]. Цвиттер-ионное промежуточное соединение перегруппируется в катионные частицы, удаляя галогенид. Затем катионные частицы деалкилируют посредством второго нуклеофильного замещения, при котором

галоидный анион атакует один из фосфитных алкоксидных заместителей, образуя енолфосфат (Схема 1.10).

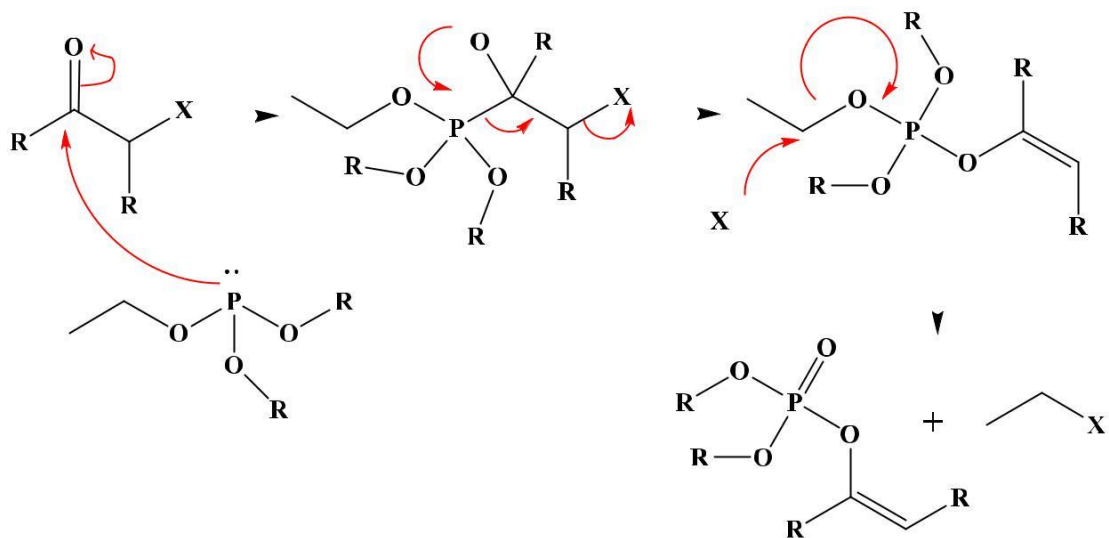


Схема 1.10

Другим хорошо изученным путем синтеза органофосфатов является путь Михаэлиса-Беккера, который включает образование промежуточного соединения - диалкилфосфоната [27,28]. Метод представляет собой реакцию фосфоната водорода с основанием с последующим нуклеофильным замещением фосфора на галогеналкан и получением алкилфосфоната (Схема 1.11) [29].

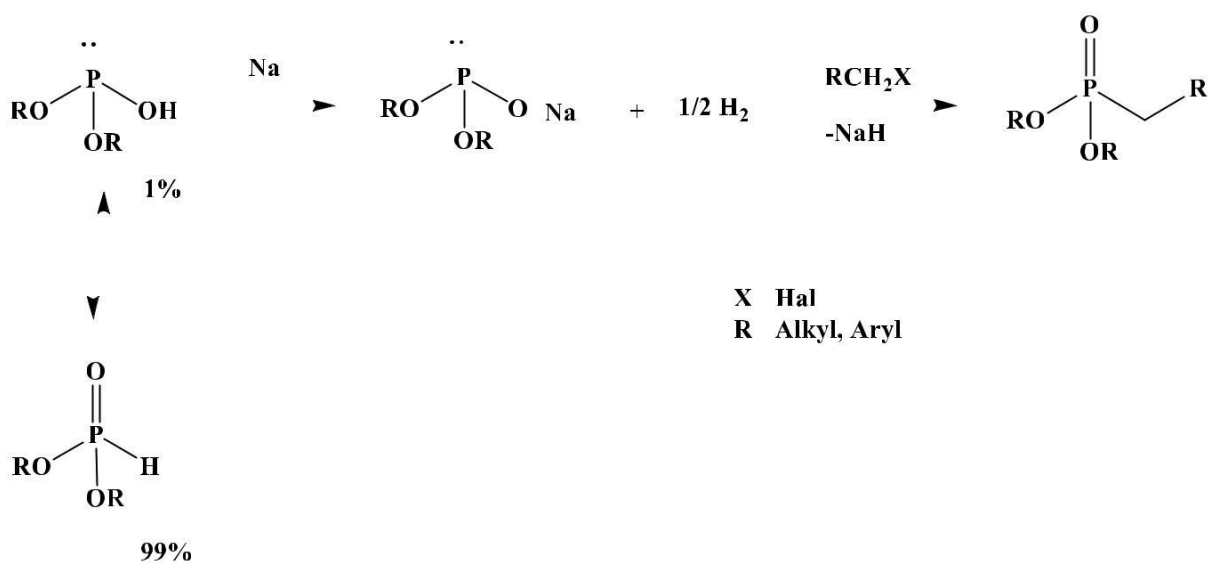


Схема 1.11

Выходы этой реакции часто ниже, чем соответствующая реакция Михаэлиса-Арбузова (Схема 1.12) [30].

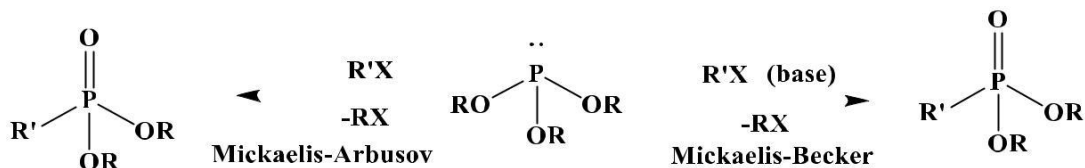


Схема 1.12

Ключевым реагентом в синтезе алкилфосфатов является трихлорид фосфора [18]. Однако данное вещество очень нестабильно и легко подвергается гидролизу, основной причиной этого является электрофильная природа фосфора, связанного с тремя атомами хлора [31].

Примером такой реакции служит работа [32], в которой описан синтез диалкилфосфатов с хорошими выходами (90-95%), полученных при взаимодействии трихлорида фосфора и спиртов (Схема 1.13).

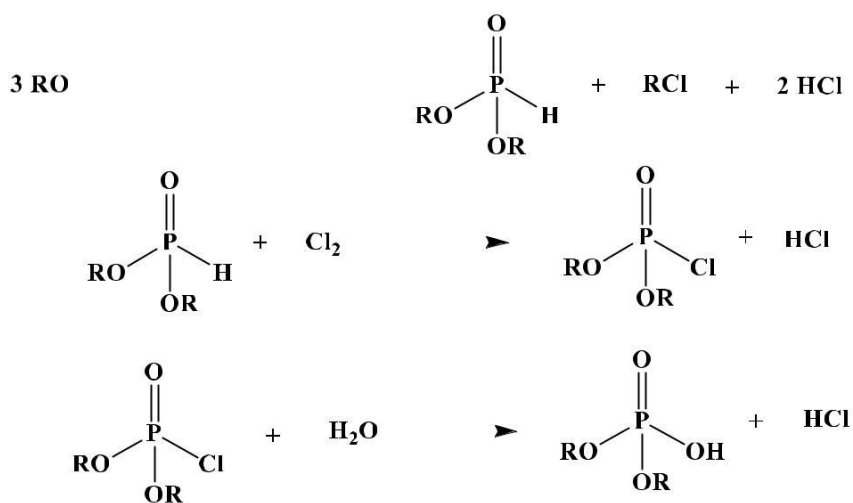


Схема 1.13

Также в литературных источниках имеется информация, что диалкилфосфаты с хорошими выходами можно получить окислением диалкилфосфитов, которые в свою очередь можно получить при взаимодействии алкоholes с трихлоридом фосфора (Схема 1.14).

Достоинство этого метода заключается в том, что получаемые вещества не загрязнены нейтральными веществами и многоосновными кислотами [33].

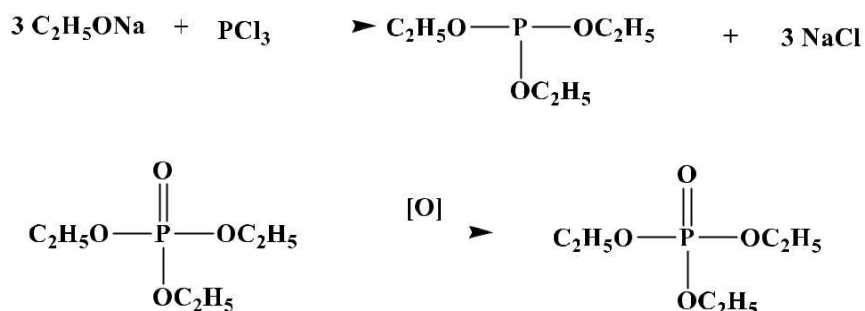


Схема 1.14

Недостатками этих методов является образование большого количества, трудно утилизируемого агрессивного к целевым продуктам и аппаратуре хлористого водорода и других побочных хлорсодержащих продуктов - хлористых алкилов и т.п., длительность процесса и низкая степень чистоты получающихся соединений.

Рассмотрев все из обзора литературы можно сделать выбор, что наиболее часто фосфорилирующим агентом выступает фосфорный ангидрид [34,35]. Однако, в литературных источниках имеются несоответствия между трактовками полученных результатов, которые проявляются в условиях реакции, в продуктах, а также в соотношении моно- и диалкилфосфатов. Эти данные в ряде источников не только не состыковываются между собой, но и противоречат друг другу. Поэтому перед нами возникла задача оценить и проанализировать ход реакции, в зависимости от различных условий.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ВЫВОДЫ

1. Синтезирован ряд моно- и диалкилфосфатов фосфорилированием индивидуальных жирных спиртов C9-C17 (имеющих нечетное количество атомов углерода в алкильном радикале) фосфорным ангидридом;
2. Найдены оптимальные условия синтеза для получения эквимольной смеси алкилфосфатов, такие как 50 °С, 5 часов и соотношение исходных веществ – 3:1;
3. Экспериментально показано, что достоверного совместного определения содержания моно-, диалкилфосфатов и фосфорной кислоты в продуктах реакции следует использовать метод неводного кислотного титрования с использованием индикаторов, таких как метиловый красный и фенолфталеин;
4. Получены данные об электростабильности эмульсий в присутствии синтезированных смесей эфиров, которые показывают, что наиболее высокие значения электростабильности – 1460 В, были установлены для обратной эмульсии с добавкой смеси пентадецилфосфатов синтезированных в следующих условиях синтеза – 50 °С, 5ч и соотношении исходных веществ – 3:1;
5. Полученные результаты могут быть использованы в практических целях при производстве термостабильных ПАВ различного назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tracy, D.J. & Reiersen, R.L. Commercial synthesis of monoalkyl phosphates // *J Surfact Deterg.* 2002. V.5. 169-172. p
2. Burnette T.W. *Nonionic Surfactants* // Marscel Dekker. 1996. V.1. 384 p.
3. Основы химии и технологии производства синтетических моющих средств: учеб.-метод. пособие / П.В. Николаев. Иваново: Ивановский гос. хим.-техн. Ун-т, 2007. 117 с.
4. Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. Пер. С румынского. - М.: Химия. 1972. 725 с.
5. O'lenick A.J., Parkinson J.K. Phosphate esters: chemistry and properties // *Surfactants.* V. 27. № 11. 17-20 p.
6. Черных Е.И., Шестаков А.С., Пояркова Т.Н., Илюшина К.В., Фалалеев А.В. Эмульгаторы обратных эмульсий на основе моноэтаноламидов жирных кислот растительных масел. // *Вестник ВГУ, серия: химия. Биология. Фармация,* 2016, № 1, 35-42 с.
7. *Косметические кремы и эмульсии: состав, получение, методы испытаний.* Автор: Герд Кутц Издательство: Москва, 2004. 272 с.
8. Орлов Г.А. Применение обратных эмульсий в нефтедобыче / Г.А. Орлов, М.Ш. Кендис, В.Н.Глущенко. М.: Недра, 1991. - 224 с.
9. Глущенко В.Н. Обратные эмульсии и суспензии в нефтегазовой промышленности / В.Н. Глущенко. М.: Интерконтакт Наука, 2008. 785 с.
10. Кутузов Б.Н. Перспективы замены тротилсодержащих промышленных ВВ на бестротиловые для горных предприятий // *Горный информационно-аналитический бюллетень.* 2011. № 10. 6368 с.
11. Дубнов Л.В. Промышленные взрывчатые вещества / Л.В. Дубнов, Н.С. Бахаревич, А.И. Романов. - М.: Недра, 1988. 358 с.
12. *Эмульсии* / под редакцией Ф. Шермана; пер. с англ. под ред. А. А. Абрамзона. - Л.:Изд-во «Химия», 1972. - С. 448.

13. Arora P., Singh R., Seshadri G., Kumar Tyagi A. Synthesis, Properties and Applications of Anionic Phosphate Ester Surfactants: A Review // *Tenside Surfactants Detergents*. 2018. Vol. 55, No. 4, 266-272 p.
14. Успехи органической химии. - Т. 1. - М.: ИИЛ, 1963 перевод с английского Комиссарова Я.Ф., под ред. Кнунянца И.Л., 48-49 с.
15. Nunn, L.G., Jr., and S.H. Hesse, U.S. Patent 3.004.056. 1961
16. Hochwalt C.A., Lum J.H., Malowan J.E., Dyer C.P. Alkyl Esters of Phosphoric Acid // *Ind. Eng. Chem*. 1942.
17. Kurosaki T., Wakatsuki J., Imamura T., Matsunaga A., Furugaki H., Y. Sasa. Monoalkylphosphate: Phosphation, Analysis and Properties // *Comun. Jorn. Com. Esp. Deterg*. 1988.
18. Ланге, К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К. Р. Ланге ; науч. ред. Л. П. Зайченко ; пер. с англ. [Н. Зорина]. Санкт-Петербург : Профессия, 2007. 239 с.
19. Belosinshi D., Chabot B., Brouillette F. Realease paper: can phosphate esters be an alternative to silicone? // *Bioresources*. 2012. V. 7. No. 1. 302-912 p.
20. Арбузов А.Е., Арбузов Б.А. Об эфирах пирофосфористой, субфосфорной и пирофосфорной кислоты. Этиловые эфиры, получение и свойства. О механизме реакций брома на диэтилфосфористый натрий. О хлорангидриде диэтилфосфористой кислоты и получение из него этилового эфира пирофосфористой кислоты. // *Ж. Общ.химии*, 1932, Т.2. N1, 347-375 с.
21. Bettermann, Ulmann's. Encyclopedia of industrial chemistry. 1991. V. A19. No. 5. 478 p.
22. Boenig I. A. Crutchfield encyclopedia of chemical tecknology // Wiley. 1982. V. 17, 518 p.
23. Dongmei Xu. Solvent-free synthesis of surfactants of high-cfrbon alkyl phosphates used for cosmetics // *Journal of Surfactants and Detergents*. 2018. V. 21. No 6, 789-795 p,

24. Успехи органической химии. - Т. 3. - М.: Мир, 1966
перевод с английского Комиссарова Я.Ф., под ред. Кнунянца И.Л., 90-93 с.
25. Aitken R. A., Colett C. J., Mesher S. T. E. Convenient Preparation of Long-Chain Dialkyl Phosphates: Synthesis of Dialkyl Phosphates // *Synthesis*. 2012. V. 44, 2515-2518 p.
26. Borowitz I. J., Firstenberg S., Borowitz G. B., Schuessler D. Organophosphorus chemistry. XVII. Kinetics and mechanism of the Perkow reaction *J. Am. Chem. Soc.* 1972. V. 94. 1623–28 p.
27. Е. Л. Гефтер, М. И. Кабачник Фосфорорганические соединения, получаемые на основе циклических окисей / *Усп. Хим.* 1962. 285–321 с.
28. Martins V. Compostos organofosforados pentavalentes: histórico, métodos sintéticos de preparação e aplicações como inseticidas e agentes antitumorais // *Quimica Nova*. 2007. V. 30. No. 1. 159–170 p.
29. Murphy, Dr. Patrick J. Organophosphorus reagents: a practical approach in chemistry // Oxford University Press. 2014. 275 p.
30. Fletcher, M.D. Organophosphorus Reagents; Murphy, P.J. Ed.; University Press: Oxford, 2002; pp. 185.
31. Balali-Mood B. Chemistry and Classification of OP Compounds // *Basic and Clinical Toxicology of Organophosphorus Compounds*. 2013. 23 p.
32. R. S. Cooper. Anionic phosphate surfactanes // *Cooper the journal of the American oil chemists society*. 1963. V. 40, No 11, 642–645 p.
33. Бусев А. И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа М.:Издательство московского университета, 1972
34. Method for producing a phosphoric monoester. United States patent US S4350645A. 1980.
35. АС 1047907 СССР Способ получения поверхностно-активных веществ на основе эфиросолей фосфорных кислот / Жуков, Аверина, Евдокимова, Логунов. Заявлено 30.11.1982. – Б.И. – 1984.