

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ С НЕОПЕНТИЛГЛИКОЛЕМ

*М.Г. Первова, Т.И. Горбунова, М.А. Саморукова,
В.И. Салютин, О.Н. Чупахин*

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН
620990, Екатеринбург, ул. С.Ковалевской/Академическая, 22/20
pervova@ios.uran.ru*

Поступила в редакцию 13 января 2011 г.

Методом газо-жидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным и масс-спектрометрическим детекторами исследовано взаимодействие конгенов технической смеси полихлорбифенилов «Совол» с неопентилгликолем в присутствии гидроксида натрия в среде диметилсульфоксида. Установлена исчерпывающая конверсия всех конгенов полихлорбифенилов. Изучены и установлены структуры образующихся производных. Показано, что в реакции образуется смесь алкокси-, гидрокси- и гидроксипроизводных полихлорбифенилов.

Ключевые слова: полихлорированные бифенилы, неопентилгликоль, газо-жидкостная хроматография, масс-спектрометрия.

Первова Марина Геннадьевна - старший научный сотрудник ИОС им. Постовского И.Я. УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия органических соединений.

Автор более 100 публикаций

Горбунова Татьяна Ивановна - старший научный сотрудник ИОС им. Постовского И.Я. УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: химия фторорганических соединений.

Автор более 70 публикаций

Саморукова Мария Андреевна - инженер-исследователь ИОС им. Постовского И.Я. УрО РАН

Область научных интересов: аналитическая химия органических соединений.

Автор 10 публикаций.

Салютин Виктор Иванович - заместитель директора по научной работе ИОС им. Постовского И.Я. УрО РАН, профессор, доктор химических наук.

Область научных интересов: химия поликарбонильных и фторорганических соединений, координационная химия.

Автор около 500 публикаций

Чупахин Олег Николаевич - научный руководитель ИОС им. Постовского И.Я. УрО РАН, академик, доктор химических наук.

Область научных интересов: основатель S_N^H методологии, фармакология, медицинская химия.

Автор более 700 публикаций.

ВВЕДЕНИЕ

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) относятся к стойким органическим загрязнителям (СОЗ), характеризующихся токсичностью, устойчивостью, способностью к биоаккумуляции [1, 2] и представляют особую опасность для состоя-

ния окружающей среды и здоровья человека [3]. Во всём мире ведутся поиски путей их безопасного уничтожения, консервации или переработки в полезные материалы [4].

Одним из возможных способов утилизации ПХБ является превращение их в гидрок-

си- и алкоксипроизводные с целью уменьшения содержания хлора и дальнейшего введения в полимерные смеси [5]. Взаимодействия ПХБ с алкоголями щелочных металлов или гидролиз протекают по механизму нуклеофильного замещения ароматически связанных атомов хлора на алкокси- или гидроксигруппы и относятся к недеструктивным методам, сохраняющим структуру бифенила. Проведенные ранее исследования продуктов взаимодействия смеси ПХБ (марки «Совол») с алкоголями натрия показали, что происходит образование сложных смесей алкоксипроизводных ПХБ при замещении одного, двух и/или трех атомов хлора в различных положениях конгенов [6, 7]. При гидролизе ПХБ происходит образование полихлорбифениолов [8]. При взаимодействии ПХБ с этанолом и гидроксидом калия в среде диметилсульфоксида (ДМСО) происходит сначала образование этоксипроизводных ПХБ, которые в дальнейшем переходят в гидроксипроизводные ПХБ, то есть происходят этоксилирование и последующий гидролиз производных ПХБ [9].

Процессы нуклеофильного замещения атомов хлора в технических ПХБ на алкоксигруппы, образованные из двухатомных спиртов, ранее практически не изучались. Взаимодействие ПХБ с высшими полиэтиленгликолями (ПЭГ-2, ПЭГ-35) приводит к замещению атомов хлора на полиэтиленгликолятные группы [10-13]. Попытки осуществления замещения атомов хлора в ПХБ на алкоксигруппы, полученные из низших ПЭГ (этиленгликоль и диэтиленгликоль) и щелочи, являются безуспешными, что объясняется образованием структурно-устойчивых моноэтиленгликолятов (в случае этиленгликоля) и монодиэтиленгликолятов (в случае диэтиленгликоля) щелочных металлов, прочно связанных молекулой диолов и не обладающих достаточной реакционной способностью для осуществления атаки нуклеофила [14].

Неопентилгликоль (НПГ) также является двухатомным спиртом, но по сравнению с ПЭГ имеет четвертичный атом углерода, что отличает его нуклеофильные свойства и реакционную способность от вышеуказанных диолов.

Целью данной работы является газохроматографическое исследование продуктов взаимодействия ПХБ с НПГ и гидроксидом натрия, изучение масс-спектров полученных производных, идентификация на этой основе продуктов реакций, оценка качественного и количественного состава продуктов. Контроль за ходом реакции проводили с помощью метода газожидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором (ГХ ПИД). Для идентификации образующихся продуктов применяли метод газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором (ГХ МСД).

Экспериментальная часть

Аппаратура

Анализ реакционных смесей проводили с использованием газового хроматографа «Shimadzu GC 17A» (Япония) с ПИД и кварцевой капиллярной колонкой ZB-5 (полидиметилсилоксан, 5 % фенильных групп) длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, толщина пленки 0.25 мкм. Начальная температура колонки 100 °С (выдержка 1 мин), далее нагрев со скоростью 10 °С/мин до 200 °С (выдержка 0 мин), затем нагрев со скоростью 2 °С/мин до 300 °С (выдержка 60 мин). Температура испарителя 280 °С, температура детектора 300 °С. Газ-носитель - азот, деление потока 1:30, расход через колонку 1.0 мл/мин.

Масс-спектрометрический анализ проводили с использованием газового хроматографа-масс-спектрометра «Agilent GC 7890A MSD 5975C inert XL EI/CI» (США) с МСД и кварцевой капиллярной колонкой HP5-MS (полидиметилсилоксан, 5 % фенильных групп), длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, толщина пленки 0.25 мкм. Начальная температура колонки 40 °С (выдержка 3 мин), далее нагрев со скоростью 10 °С/мин до 290 °С (выдержка 30 мин). Температура испарителя 250 °С. Температура переходной камеры 280 °С, температура источника 230 °С, температура квадруполя 250 °С. Газ-носитель – гелий, деление потока 1:50, расход через колонку 1.0 мл/мин. Сканирование в диапазоне 20-1000 а.е.м., электронная ионизация 70 эВ.

Количественную оценку содержания соединений проводили по методу внутренней нормализации.

Проведение реакции НПГ с гидроксидом натрия в среде ДМСО

В круглодонную колбу, снабжённую обратным холодильником, мешалкой и термометром помещали 7.8 г (0.075 моль) НПГ и добавляли 3.0 г (0.075 моль) NaOH, нагревали (~120 °С) смесь при перемешивании до образования однородной массы. Затем добавляли 20 мл ДМСО, перемешивали при температуре 150 °С в течение 2 ч, охлаждали и перегоняли, отбирая фракцию с температурой кипения 82-130 °С.

Проведение реакции ПХБ с НПГ и гидроксидом натрия в среде ДМСО

В круглодонную колбу, снабжённую обратным холодильником, мешалкой и термометром помещали 15.7 г (0.15 моль) НПГ, добавляли 6.0 г (0.15 моль) NaOH и нагревали (~120 °С) смесь при перемешивании до образования однородной массы. Затем добавляли 40 мл ДМСО, охлаждали смесь до 105 °С, прикапывали 8.2 г (0.05 моль в пересчете на пентахлорбифенил)

Совол в течение 5 мин, перемешивали и выдерживали при этой температуре 30 мин. Отбирали 5 мл реакционной смеси, охлаждали до комнатной температуры, вносили 10 мл H_2O и $HCl_{разб}$ до pH 7, затем 5 мл толуола. Проводили экстракцию, отделяли толуольный слой, сушили $CaCl_2$. Анализ толуольного слоя провели методами ГХ-ПВД и ГХ-МСД (**проба 1**). Далее реакционную смесь выдерживали еще 30 мин при этой температуре и отбирали 5 мл реакционной смеси (**проба 2**). Повышали температуру до 130 °С и отбирали еще две пробы через интервал в 30 мин (**проба 3, проба 4**). Повышали температуру до 150 °С и отбирали еще две пробы через интервал в 30 мин (**проба 5, проба 6**). Затем отбирали пробу через 3 часа (**проба 7**) и отбирали пробу через 5 часов (**проба 8**) выдержки при этой температуре реакции. Обработку проб проводили аналогично пробе 1.

Результаты и их обсуждение

В работе использовали техническую смесь ПХБ - Совол (ОСТ 6-01-24-85), содержащую от общей массы около 20 % тетрахлорбифенилов, свыше 50 % пентахлорбифенилов, около 20 % гексахлорбифенилов. В количестве до 2 % от общей массы в смеси присутствуют также трихлорбифенилы [15,16]. Хроматограмма смеси ПХБ представлена на рис. 1.

Анализ предварительных опытов взаимодействия ПХБ с НПГ и гидроксидом натрия без ДМСО показал, что взаимодействия не проис-

ходит, в продуктах реакции присутствуют только исходные ПХБ, соотношение пиков на хроматограмме сохраняется. При проведении реакции в среде ДМСО происходит образование большого числа производных, идентифицировать которые очень сложно. Оказалось, что в продуктах присутствуют метокси- и бутоксипроизводные ПХБ.

Для определения источника образования таких производных провели анализ продуктов, выделяющихся из реакционной массы при взаимодействии НПГ с гидроксидом натрия в среде ДМСО при температуре 150 °С (2 ч). С привлечением базы масс-спектров NIST05 и анализа индивидуальных соединений показано, что в условиях реакции из НПГ образуются метанол, *изо*-бутанол и 2-метил-1,3-бутадиен.

Взаимодействие ПХБ с НПГ и гидроксидом натрия в среде ДМСО осуществлено в условиях, представленных в статье [6]: температура - 105-150 °С, мольное соотношение реагентов - Совол : НПГ: NaOH : ДМСО = 1 : 3 : 3 : 11, суммарное время - 11 ч. Результат этого процесса по данным ГХ – 100 %-ная конверсия смеси «Совол», что является первым примером полной трансформации технической смеси ПХБ под действием спирта в щелочных условиях.

Для изучения хода реакций, реакционной способности конгенов ПХБ, идентификации продуктов взаимодействия, выбора оптимальных условий было проведено исследование реакций в зависимости от времени и температуры.

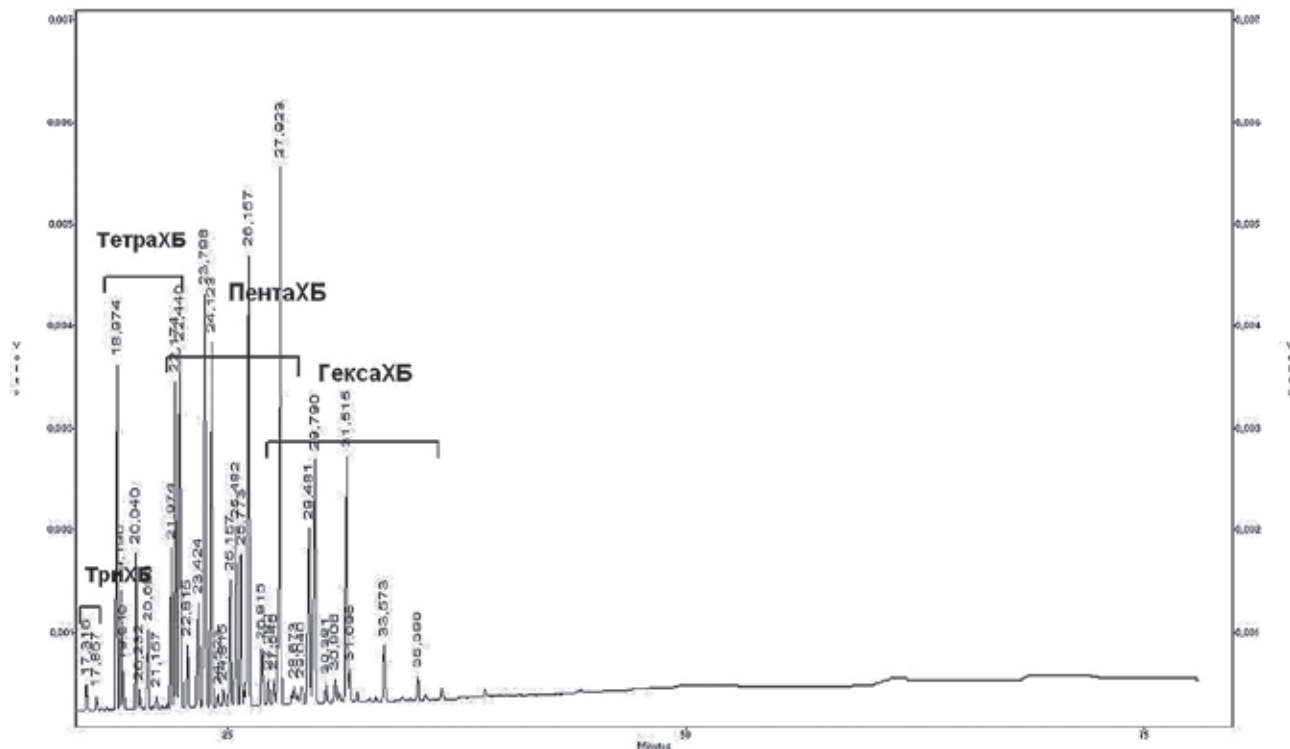


Рис. 1. Хроматограмма исходной смеси ПХБ: трихлорбифенилов (ТриХБ), тетрахлорбифенилов (ТетраХБ), пентахлорбифенилов (ПентаХБ), гексахлорбифенилов (ГексаХБ)

За начало реакции принимали момент смешивания реагентов. Затем отбирали пробы реакционной массы, обрабатывали по методике, изложенной в экспериментальной части, и проводили анализ ГХ ПИД и ГХ МСД. На хроматограммах

регистрировалось большое количество пиков. С увеличением температуры и времени количество производных увеличивалось. На рис. 2-4 представлены хроматограммы анализа проб 1, 7, 8. Многие производные элюировались совместно, в

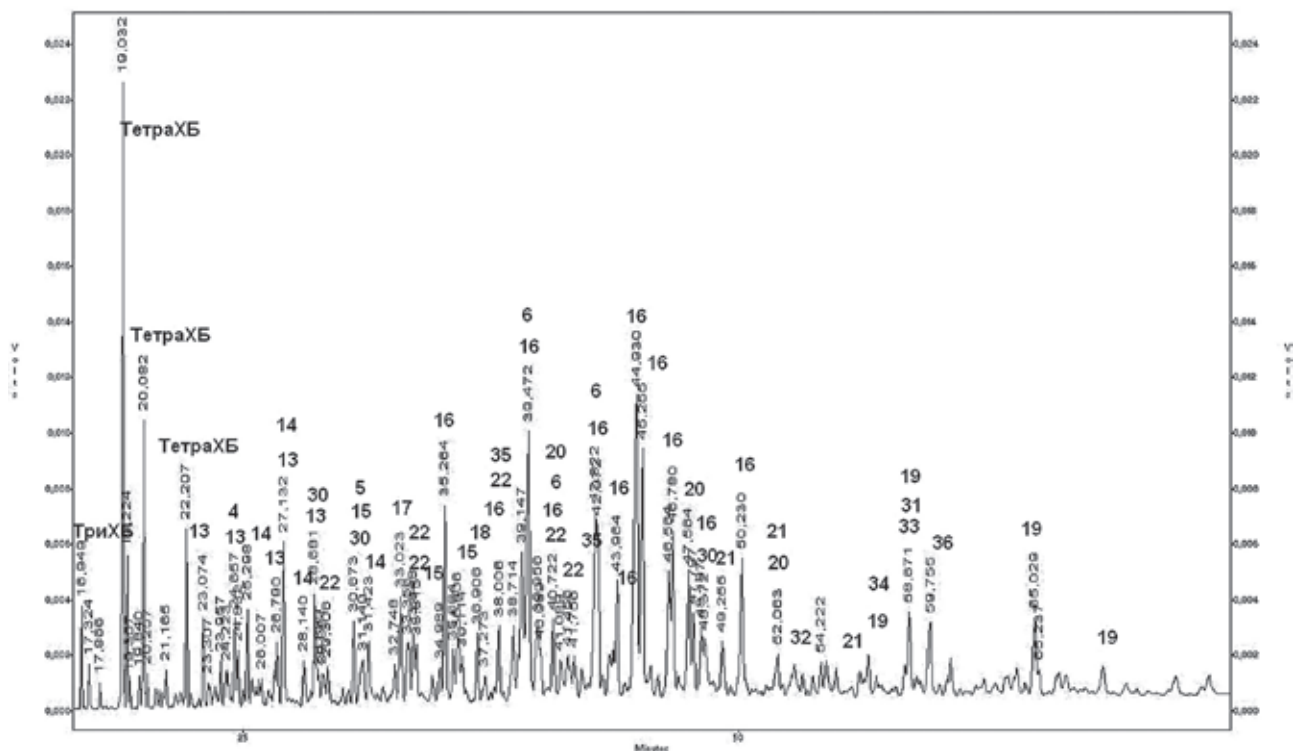
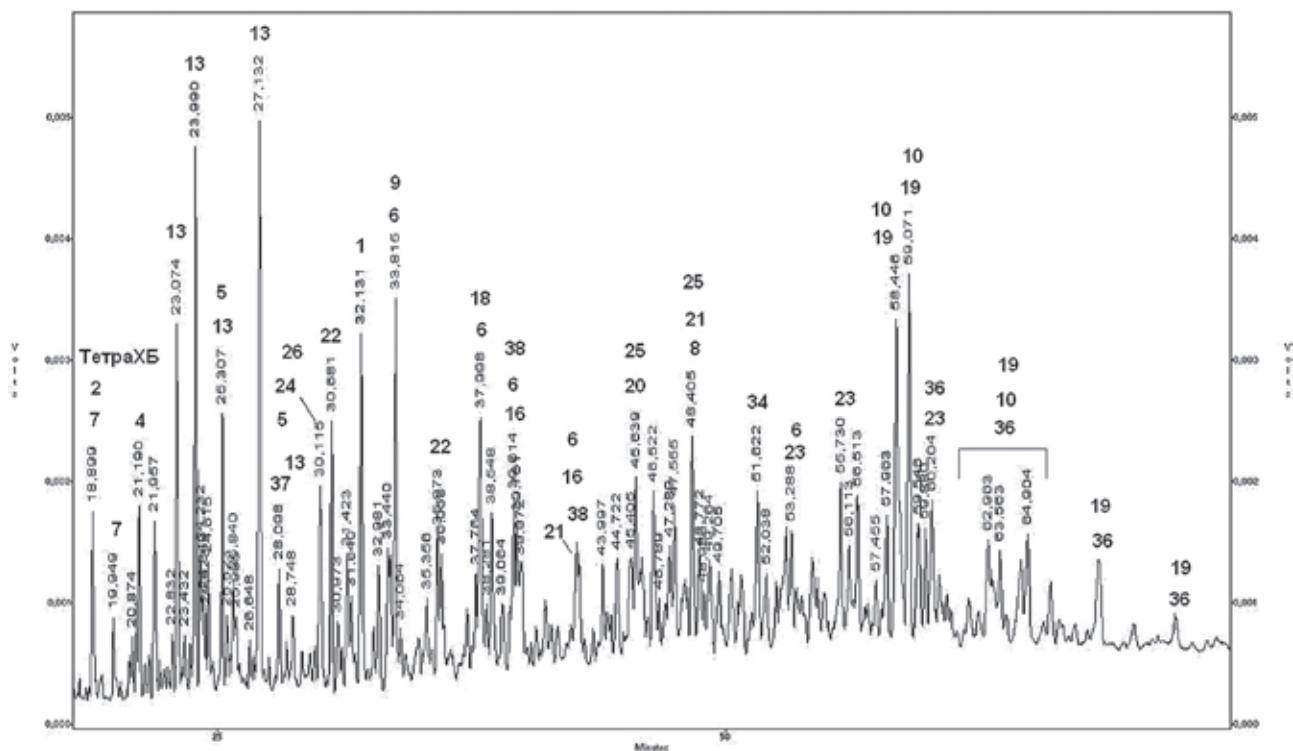


Рис. 2. Хроматограмма продуктов взаимодействия ПХБ с НПГ и гидроксидом натрия в среде ДМСО - проба 1 (номера продуктов соответствуют приведенным в табл. 1)



масс-спектрах таких пиков наблюдались молекулярные ионы от 2 до 5 соединений. В ходе этой реакции получено большое количество производных ПХБ, относящихся к 40 типам соединений (рис. 5, табл. 1). Все полученные производные условно разделили на группы в зависимости от количества атомов хлора в исходных ПХБ. Для количественной оценки проводили сканирование по общему ионному току и рассчитывали содержание каждого продукта в хроматографическом пике по интенсивностям пиков базовых ионов в масс-спектре. Далее рассчитывали содержание (мас. %) каждого производного внутри соответствующей группы в зависимости от исходных ПХБ и от общей массы продуктов.

При анализе пробы 1 вид хроматограммы существенно изменился по сравнению с хроматограммой исходной смеси ПХБ (рис. 2). Регистрировалось много пиков с большими временами удерживания. На хроматограмме присутствовали пики исходных трихлорбифенилов и тетрахлорбифенилов, суммарная относительная площадь которых уменьшилась на 40 % по сравнению с исходной. Пиков пента- и гексахлорбифенилов уже не отмечалось. С использованием данных ГХ МСД установлено, что в реакционной массе присутствовали производные тетрахлорбифенилов - монометокситрихлорбифенилы **4**, моно-*изо*-бутокситрихлорбифенилы **5**, мононеопентилгликолокситрихлорбифенилы **6** с преобладанием последних. Из пентахлорбифенилов образуются моногидрокситетрахлорбифенилы **13**, мономе-

токситетрахлорбифенилы **14**, моно-*изо*-бутокситетрахлорбифенилы **15**, мононеопентилгликолокситетрахлорбифенилы **16**, а также продукты дизаменения: динеопентилгликолокситрихлорбифенилы **19**, диметокситрихлортрихлорбифенилы **17**, ди-*изо*-бутокситрихлорбифенилы **18**. Основными продуктами являются производные **16** и **19** (около 40 % и 4 % от общей массы, соответственно). Регистрируются пики соединений **22**, образующиеся при замещении одной молекулой НПГ двух вицинальных атомов хлора в одном кольце ПХБ с содержанием около 7 % от общей массы. Кроме того, отмечается образование продуктов смешанного типа, содержащих непентилгликоокси- и метокси- **20** или *изо*-бутоксигруппы **21**. Суммарное содержание таких производных чуть более 2 % от общей массы. Из гексахлорбифенилов не наблюдается образования мононеопентилгликолоксипроизводных, регистрируются лишь следовые количества монометоксипентахлорбифенилов **29** и моногидроксипентахлорбифенилов **30**. Основными продуктами превращения являются динеопентилгликолокситетрахлорбифенилы **31** и производные смешанного типа **32**, **33** и **34**, суммарное содержание которых составило около 10 % от общей массы. Также отмечается образование, аналогичного **22**, производного **35** и подобного **36**, содержащего еще и неопентилгликоокси-группу.

Вид хроматограммы пробы 2 несколько изменился, увеличилась интенсивность пиков с большими временами удерживания. Содер-

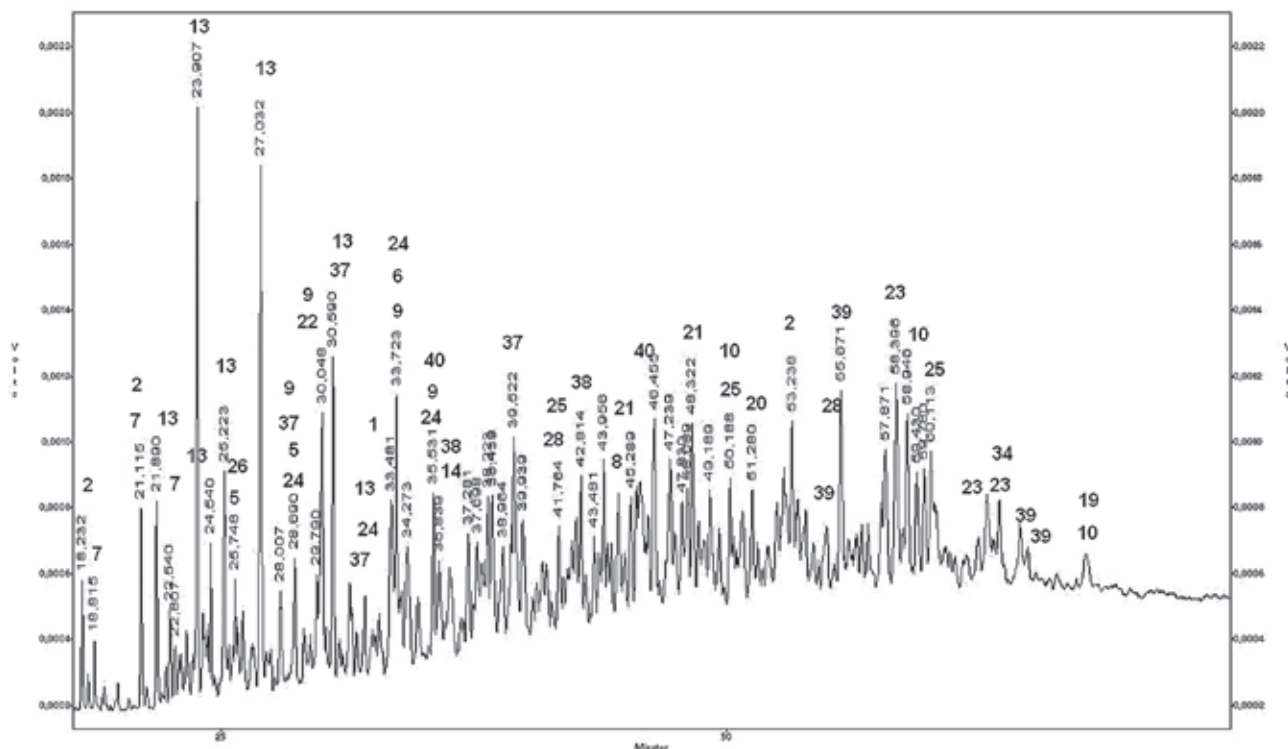


Рис. 4. Хроматограмма продуктов взаимодействия ПХБ с НПГ и гидроксидом натрия в среде ДМСО - проба 8 (номера продуктов соответствуют приведенным в табл. 1)

Таблица 1

Данные по продуктам взаимодействия смеси ПХБ (марки «Совол») с НПГ и гидроксидом натрия в среде ДМСО

Исходные ПХБ	Номер продукта	Брутто-формула	Молекулярный ион (m/z / I, %)	Базовый ион (m/z)	
$C_{12}H_7Cl_3$	1	$C_{12}H_7Cl_2OC_5H_{10}OH$	324/23	238	
	2	$C_{12}H_7Cl_2OCH_3$	252/100	252	
	3	$C_{12}H_7Cl_2OC_4H_9$	294/27	238	
$C_{12}H_6Cl_4$	4	$C_{12}H_6Cl_3OCH_3$	286/100	286	
	5	$C_{12}H_6Cl_3OC_4H_9$	328/22	272	
	6	$C_{12}H_6Cl_3OC_5H_{10}OH$	358/25	272	
	7	$C_{12}H_6Cl_3OH$	272/100	272	
	8	$C_{12}H_6Cl_2(OC_5H_{10}OH)OC_4H_9$	396/21	254	
	9	$C_{12}H_6Cl_2O_2C_5H_{10}$	322/100	322	
	10	$C_{12}H_6Cl_2(OC_5H_{10}OH)_2$	426/23	254	
	11	$C_{12}H_6Cl_2(OC_5H_{10}OH)OH$	340/20	254	
	12	$C_{12}H_6Cl_2(OC_5H_{10}OH)OCH_3$	354/26	268	
	$C_{12}H_5Cl_5$	13	$C_{12}H_5Cl_4OH$	306/100	306
14		$C_{12}H_5Cl_4OCH_3$	320/100	306	
15		$C_{12}H_5Cl_4OC_4H_9$	362/18	306	
16		$C_{12}H_5Cl_4OC_5H_{10}OH$	392/13	306	
17		$C_{12}H_5Cl_3(OCH_3)_2$	316/100	316	
18		$C_{12}H_5Cl_3(OC_4H_9)_2$	400/10	288	
19		$C_{12}H_5Cl_3(OC_5H_{10}OH)_2$	460/21	288	
20		$C_{12}H_5Cl_3(OC_5H_{10}OH)OCH_3$	388/19	302	
21		$C_{12}H_5Cl_3(OC_5H_{10}OH)OC_4H_9$	430/15	288	
22		$C_{12}H_5Cl_3O_2C_5H_{10}$	356/100	356	
23		$C_{12}H_5Cl_2(OC_5H_{10}OH)O_2C_5H_{10}$	424/36	338	
24		$C_{12}H_5Cl_3(OC_4H_9)OH$	344/24	288	
25		$C_{12}H_5Cl_3(OC_5H_{10}OH)OH$	374/20	288	
26		$C_{12}H_5Cl_3(OCH_3)OH$	302/100	302	
27		$C_{12}H_5Cl_2(O_2C_5H_{10})OH$	338/100	338	
28		$C_{12}H_5Cl_2(O_2C_5H_{10})OC_4H_9$	394/52	338	
$C_{12}H_4Cl_6$		29	$C_{12}H_4Cl_5OCH_3$	354/100	354
		30	$C_{12}H_4Cl_5OH$	340/100	340
	31	$C_{12}H_4Cl_4(OC_5H_{10}OH)_2$	494/9	322	
	32	$C_{12}H_4Cl_4(OC_5H_{10}OH)OCH_3$	422/14	336	
	33	$C_{12}H_4Cl_4(OC_5H_{10}OH)OC_4H_9$	464/25	322	
	34	$C_{12}H_4Cl_4(OC_5H_{10}OH)OH$	408/15	322	
	35	$C_{12}H_4Cl_4O_2C_5H_{10}$	390/87	322	
	36	$C_{12}H_4Cl_3(OC_5H_{10}OH)(O_2C_5H_{10})$	458/31	372	
	37	$C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$	322/100	322	
	38	$C_{12}H_4Cl_3(O_2C_5H_{10})OH$	372/100	372	
	39	$C_{12}H_4Cl_2(O_2C_5H_{10})_2$	422/100	422	
	40	$C_{12}H_4Cl_2(O_2C_5H_{10})(OCH_3)OH$	368/100	368	

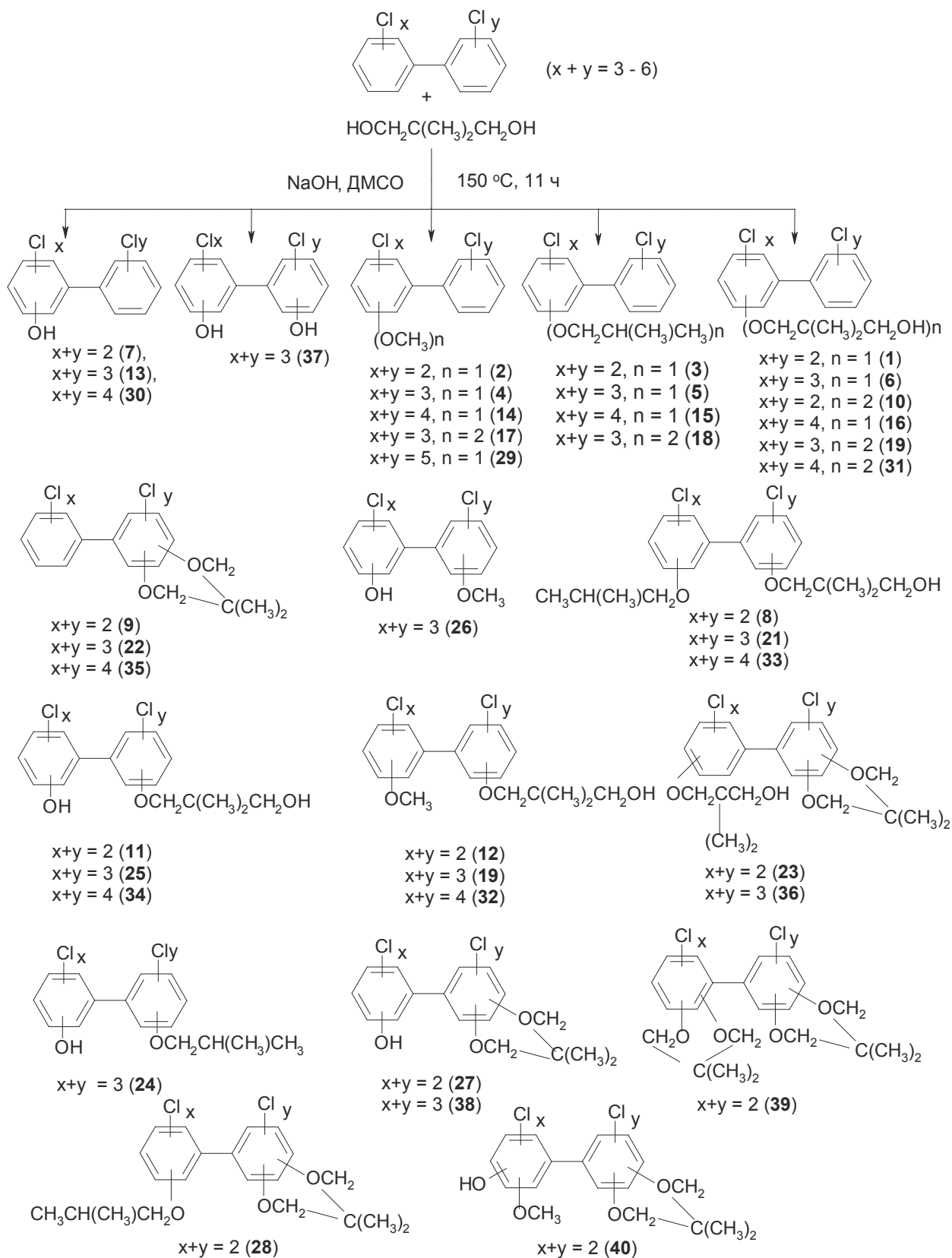


Рис. 5. Схема и структурные формулы всех продуктов, образующихся в ходе взаимодействия ПХБ с НПГ и гидроксидом натрия в среде ДМСО

жание трихлорбифенилов уменьшилось на 10 мас. %, тетрахлорбифенилов - на 30 мас. % по сравнению с предыдущим. Из трихлорбифенилов отмечается образование мононеопентилгликоксидихлорбифенилов **1**. Содержание производных **4, 5, 6** увеличилось, причем содержание **6** - в 2 раза. Также повысилось содержание производных **13, 19, 20, 21, 35**, а содержание производных **14, 15, 16, 22, 31, 33** наоборот уменьшилось. Таким образом, увеличилось общее содержание продуктов, образующихся при замещении атомов хлора.

Затем температуру повысили до 130 °С и отобрали пробу 3 и пробу 4. Содержание трихлорбифенилов еще больше уменьшилось (около 50 мас. % от исходного содержания), а производных **1**, соответственно, увеличилось. Содержание тетрахлорбифенилов еще больше уменьшилось, возросло содержание производных **6** и появились пики моногидрокситрихлорбифенилов **7**. Продолжило увеличиваться содержание производных **13, 22, 19, 35**, а содержание производных **14, 15, 16, 20, 31, 33** уменьшаться. Отмечено образование производных **23**, аналогичных **36**, и производных **38**, но содержащих гидрокси-группу. Кроме того, регистрируются дигидрокситетрахлорбифенилы **37**, содержание которых со временем увеличивается. Резко уменьшилось содержание производных **31** и, напротив, увеличилось содержание производных **34**.

Далее температуру повысили до 150 °С и в дальнейшем не поднимали. Вид хроматограммы пробы 5 очень сложен. Продолжило уменьшаться содержание трихлорбифенилов и тетрахлорбифенилов, суммарное содержание которых составило менее 4 % от общей массы. Появились пики, отвечающие монометокси- **2** и моно-*изо*-бутоксидихлорбифенилам **3**. Регистрируются пики новых производных, в структуре которых присутствуют два хлора, *изо*-бутоксиди- и неопентилгликокси-группы **8**, три хлора, гидрокси- и *изо*-бутоксиди-группы **24** и три хлора, гидрокси- и неопентилгликокси-группы **25**. Увеличилось содержание всех производных, содержащих в структуре гидрокси-группу.

При анализе пробы 6 вид хроматограммы реакционной массы вновь изменился, но сохранилось значительное количество пиков со значениями времени удерживания, аналогичными наблюдаемым в предыдущей пробе. На хроматограмме пиков трихлорбифенилов и тетрахлорбифенилов практически не наблюдалось. При реконструкции хроматограммы по селективным молекулярным ионам три- и тетрахлорбифенилов установлено, что их суммарное остаточное содержание составило менее 1 % от общей массы. Отмечено образование новых производных из тетрахлорбифенилов - динеопентилгликоксидихлорбифенилов **10**. Резко уменьшилось содержание производных **35**, но регистрировались производные **39**, образующиеся при замещение двумя молекулами НПГ двух пар vicinalных атомов хлора в обоих кольцах ПХБ.

Анализ пробы 7 (рис. 3), отобранной через 3 ч, показал, что содержание **2** увеличилось, содержание **1** и **3** уменьшилось. Также уменьшилось содержание производного **6**, а содержание **10** увеличилось. Образовались новые производные, в которых присутствуют два хлора, гидрокси- и неопентилгликокси-группы **11** и три хлора, метокси- и гидрокси-группы **26**. Незначительно увеличилось содержание производных **37**.

Вид хроматограммы пробы 8 (рис. 4) еще более усложнился, наблюдается большое число перекрывающихся малоинтенсивных пиков. Анализ ГХ МСД показал, что в смеси нет исходных ПХБ, присутствуют только соединения, относящиеся к 28 типам производных ПХБ (табл. 2). Из трихлорбифенилов регистрировались только **1** и **2**, при этом содержание **2** составило 93 мас. %, **1** - 6 мас. %, относительно друг друга. Производных **3** практически не наблюдалось. Из тетрахлорбифенилов в наибольшем количестве регистрировались производные **6, 7, 9, 10**. Основными продуктами взаимодействия НПГ и пентахлорбифенилов являлись **13** (19 % от общей массы), **23** (11 % от общей массы) и **24** (5 % от общей массы).

Таблица 2

Содержание (мас. %) продуктов взаимодействия смеси ПХБ (марки «Совол») с НПГ и гидроксидом натрия в среде ДМСО в конечной пробе

Полученные продукты	Содержание	Полученные продукты	Содержание	Полученные продукты	Содержание	Полученные продукты	Содержание
1	0.1	8	1.9	20	1.6	27	0.6
2	1.9	9	5.2	21	3.5	28	2.6
3	<0.1	10	4.7	22	3.5	34	1.5
4	<0.1	11	1.2	23	10.7	37	4.9
5	1.5	13	19.5	24	4.7	38	6.0
6	3.2	14	0.1	25	11.2	39	2.4
7	2.6	19	0.4	26	1.7	40	2.8

Производные **14, 15, 17, 18** не обнаружены. Регистрировались новые производные **27, 28**. Из гексахлорбифенилов основными производными являлись **34, 37, 38, 39**. Обнаружено новое

производное **40** с содержанием чуть менее 3 % от общей массы.

На рис. 6-9 показано как изменялось образование и содержание продуктов взаимодействия ПХБ и НПГ в отобранных пробах в зави-

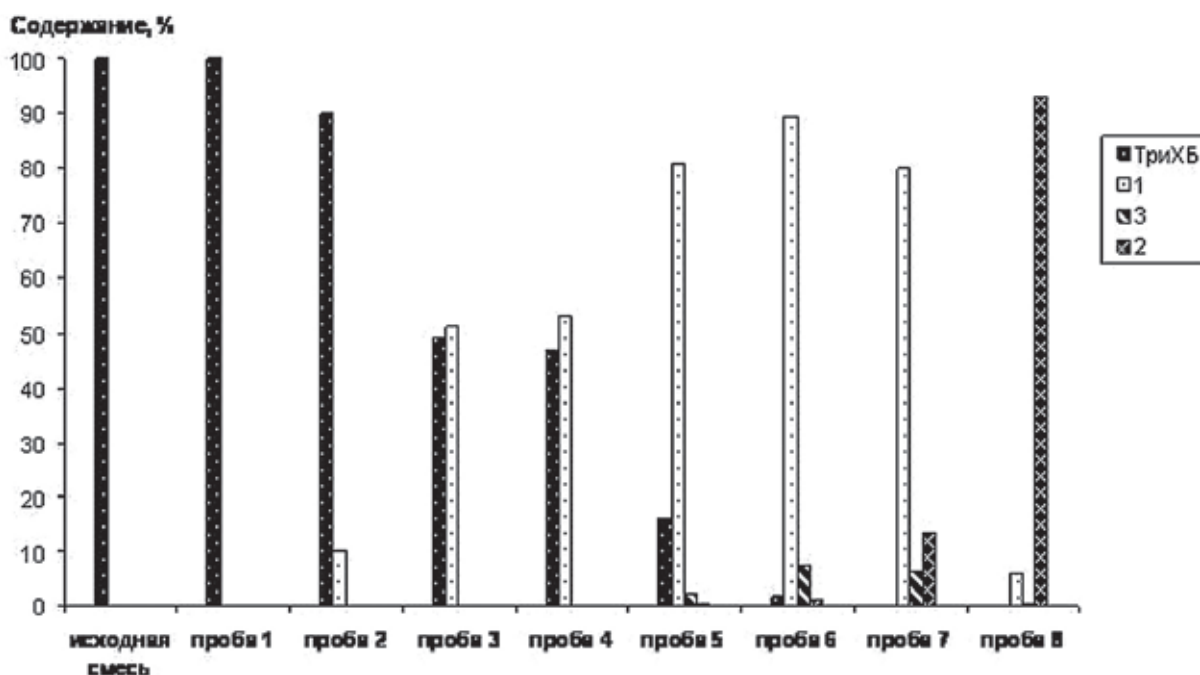


Рис. 6. Динамика изменения образования производных трихлорбифенилов (ТриХБ) в процессе взаимодействия с НПГ и гидроксидом натрия в среде ДМСО (номера продуктов соответствуют приведенным в табл. 1)

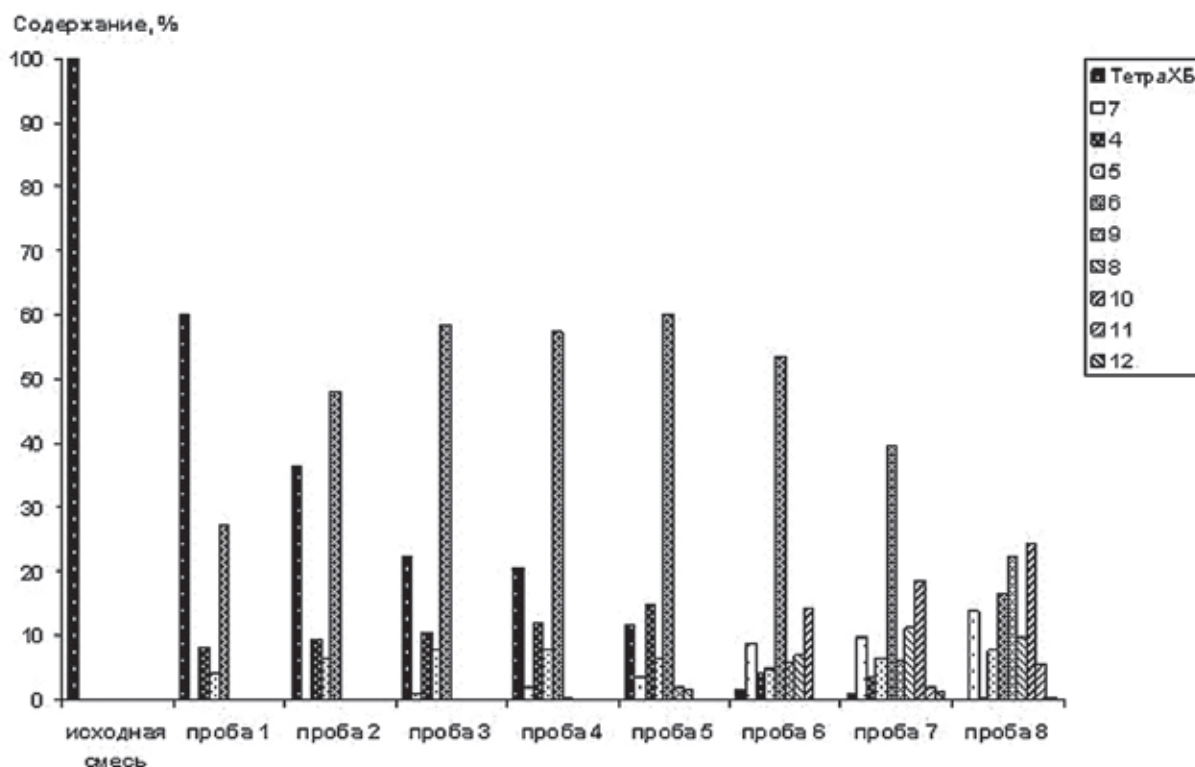


Рис. 7. Динамика изменения образования производных тетрахлорбифенилов (ТетраХБ) в процессе взаимодействия с НПГ и гидроксидом натрия в среде ДМСО (номера продуктов соответствуют приведенным в табл. 1)

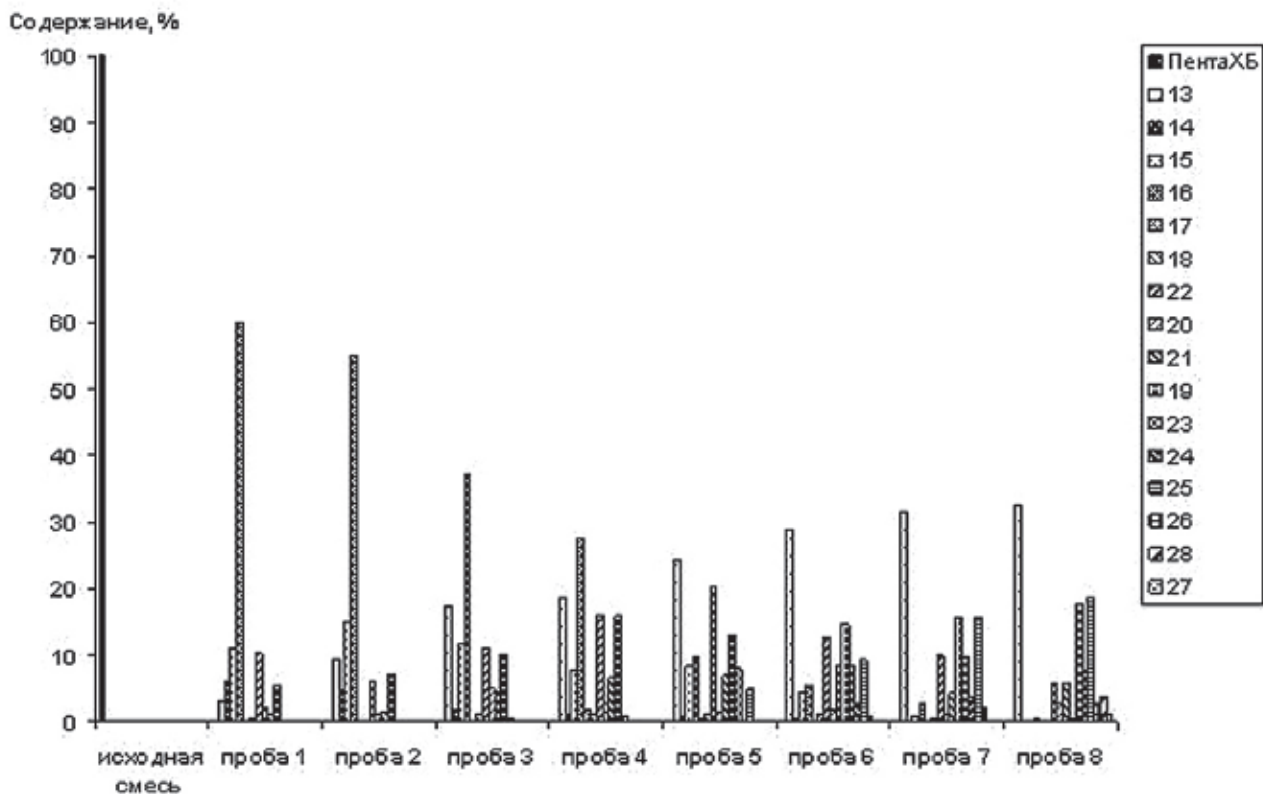


Рис. 8. Динамика изменения образования производных пентахлорбифенилов (ПентаХБ) в процессе взаимодействия с НПГ и гидроксидом натрия в среде ДМСО (номера продуктов соответствуют приведенным в табл. 1)

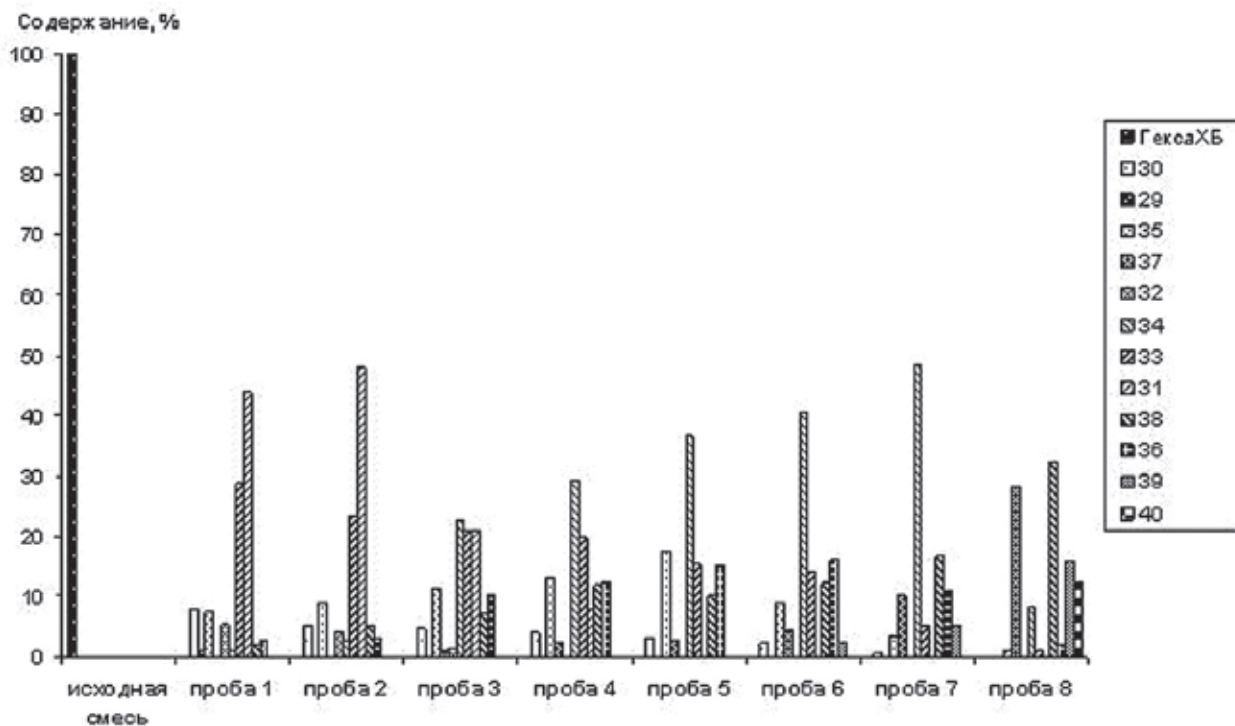


Рис. 9. Динамика изменения образования производных гексахлорбифенилов (ГексаХБ) в процессе взаимодействия с НПГ и гидроксидом натрия в среде ДМСО (номера продуктов соответствуют приведенным в табл. 1)

симости от групп исходных ПХБ. Полученные данные показывают, что в ходе взаимодействия ПХБ и НПГ происходит серия последовательных реакций, протекающих с разными скоростями и различными наборами конечных продуктов в зависимости от структуры исходного конгенера ПХБ. Сначала взаимодействие ПХБ с НПГ проходит с образованием алкокси-производных, содержащих неопентилгликоокси-группы, а также метокси- и *изо*-бутокси-группы, образующиеся из продуктов диспропорционирования НПГ. В дальнейшем эти производные превращаются в производные, содержащие гидрокси-группы. Сделанные выводы согласуются с результатами работ [9, 17]. Поэтому в конечной пробе основной вклад в смесь продуктов вносят гидроксипроизводные ПХБ (52), примерно половина из них является только гидроксипроизводными (32 % от общей массы), другая часть (20 % от общей массы) представляет собой производные смешанного типа с гидроксиалкокси-заместителями. Остальными продуктами (48 % от общей массы) являются алкоксипроизводные смешанного типа (табл. 2).

Для установления структуры полученных продуктов (1-40) изучены масс-спектры всех регистрируемых соединений. В условиях электронной ионизации все соединения дают пики молекулярных ионов разной интенсивности, состав мультиплета которых соответствует определяемым атомам хлора. На рис. 10-13 для при-

мера представлены масс-спектры соединений **19**, **21**, **22**, **23**.

Масс-спектры гидрокси- **7**, **13**, **30**, **37**, метокси- **3**, **4**, **14**, **29**, диметокси- **17**, *изо*-бутокси- **3**, **5**, **15** и ди-*изо*-бутоксипроизводных **18** ПХБ аналогичны описанным в [6-8, 18, 19]. Для масс-спектров гидрокси-*изо*-бутоксипроизводных ПХБ **24** характерно наличие пика молекулярного иона интенсивностью 24 %, базовым является пик отвечающий уходу бутилена с образованием иона $[C_{12}H_5Cl_3(OH)_2]^+$. Для масс-спектров гидроксиметоксипроизводных **26** ПХБ молекулярный ион является базовым, при дальнейшей фрагментации происходит уход CH_3 -группы. Затем в обоих случаях происходит последовательный отрыв двух Cl (HCl) и двух HCO-группы. Таким образом, фрагментация гидрокси-*изо*-бутокси- и гидроксиметоксипроизводных ПХБ происходит также как описано для гидроксиэтоксипроизводных ПХБ [9].

Направление фрагментации молекулярных ионов в масс-спектрах моно- и динеопентилгликооксипроизводных ПХБ **1**, **6**, **16**, **10**, **19**, **30** является аналогичным с фрагментацией, описанной в работе [7] для алкоксипроизводных. Во всех спектрах имеются молекулярные ионы интенсивностью 10-25 %. Базовыми пиками являются пики ионов, соответствующие моно- и дигидроксипроизводным ПХБ, образующиеся при отщеплении пентенола (C_5H_9OH). Затем идет последовательный отрыв Cl (HCl),

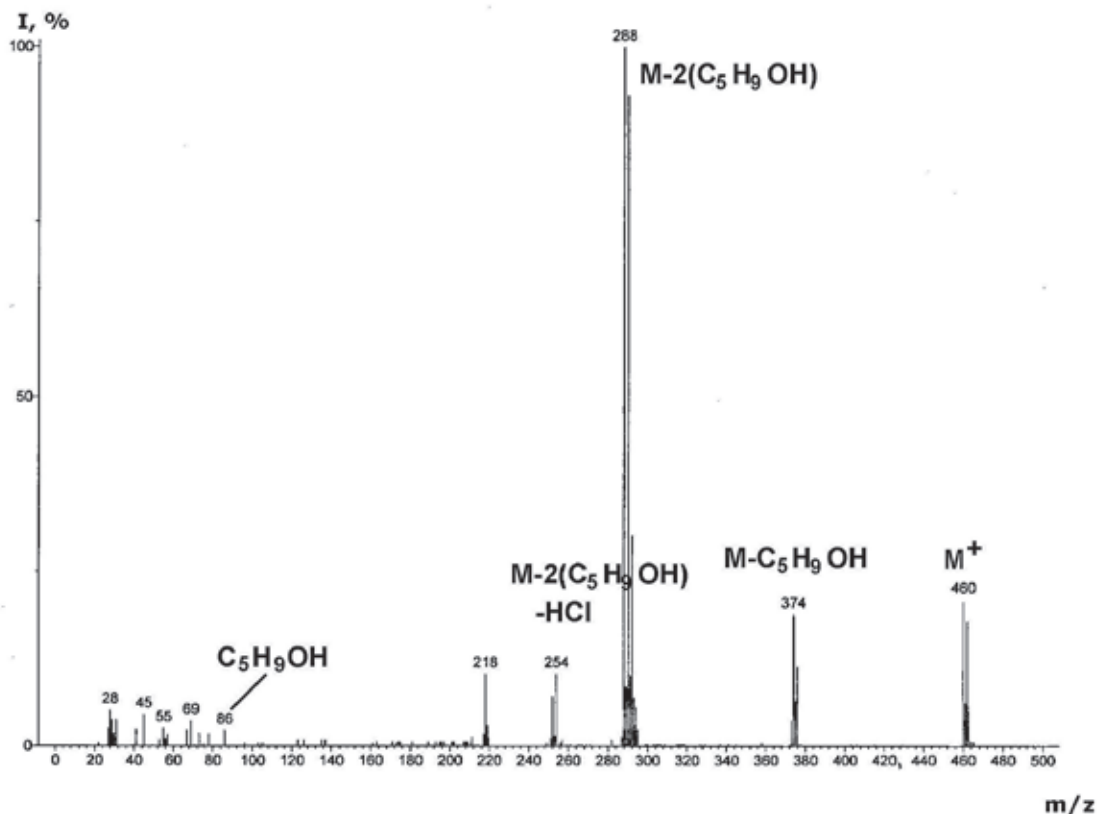


Рис. 10. Масс-спектр производного **19** - $C_{12}H_5Cl_3(OC_5H_{10}OH)_2$

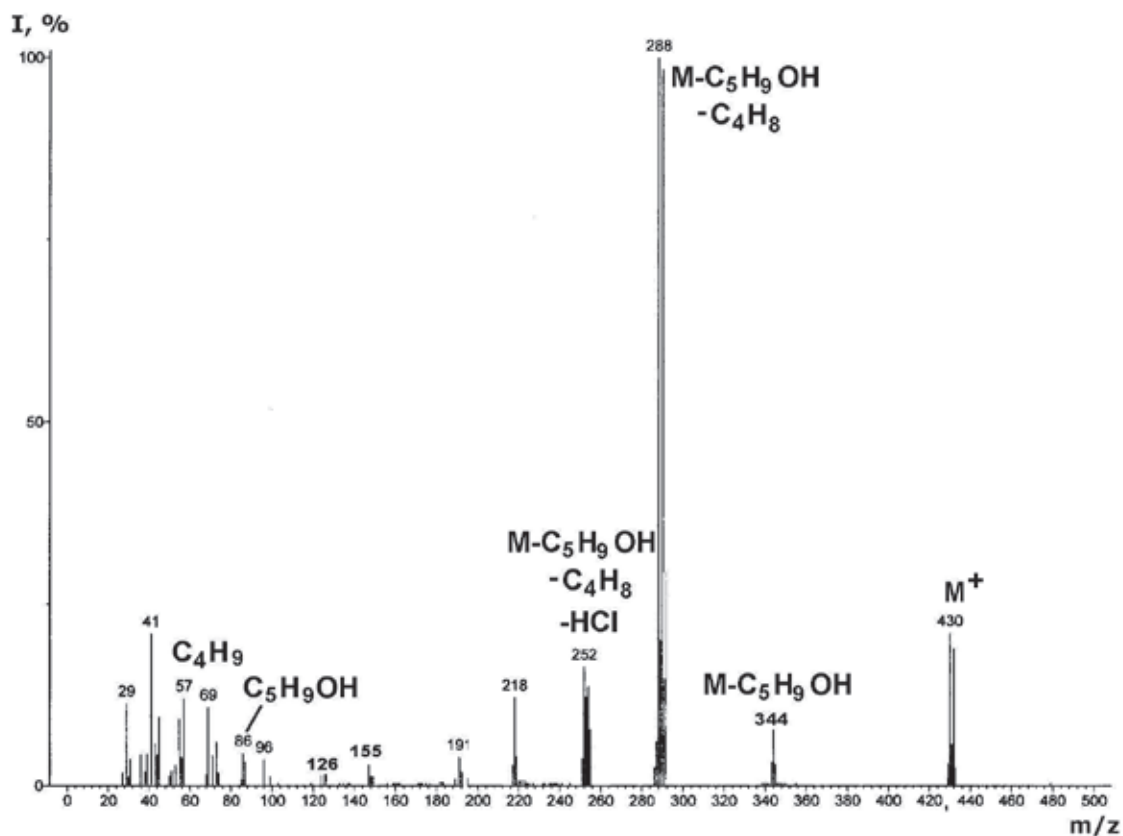


Рис. 11. Масс-спектр производного **21** - $C_{12}H_{15}Cl_3(OC_5H_{10}OH)OC_4H_9$

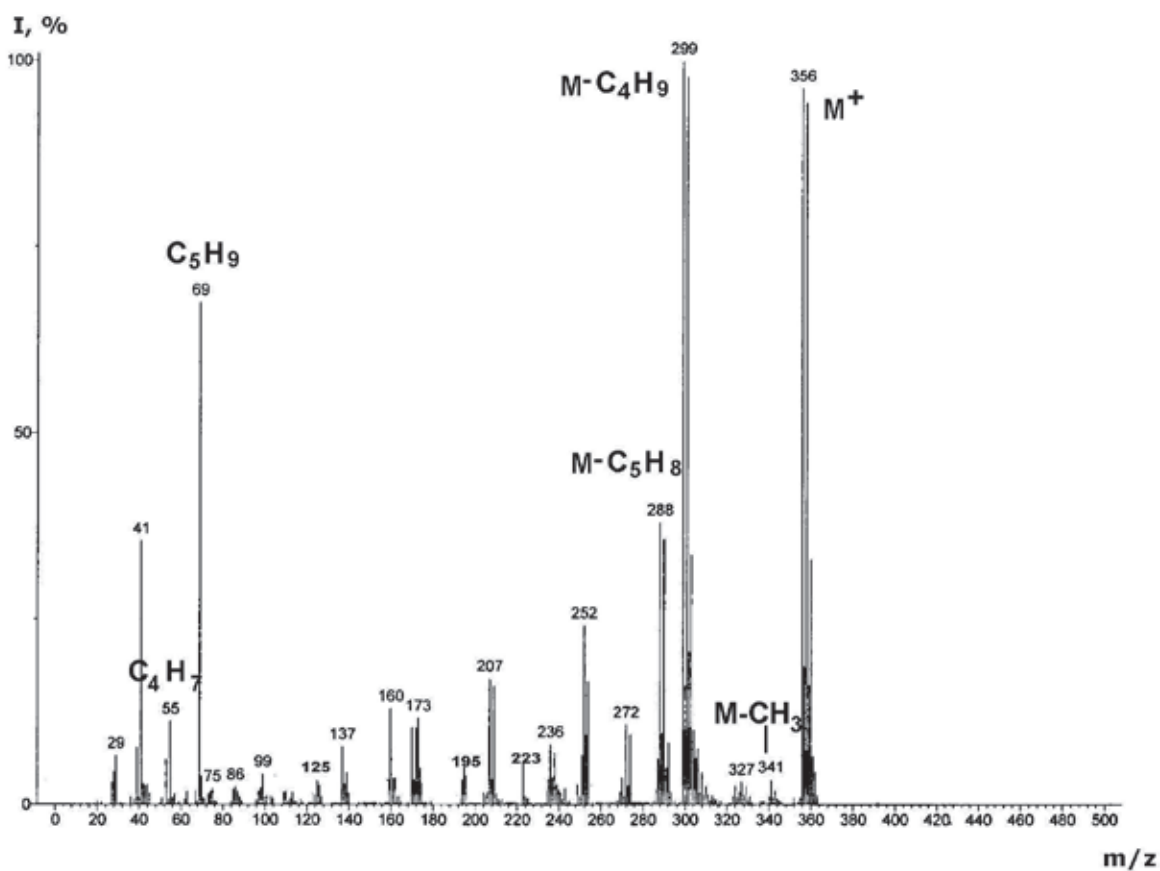


Рис. 12. Масс-спектр производного **22** - $C_{12}H_{15}Cl_3O_2C_5H_{10}$

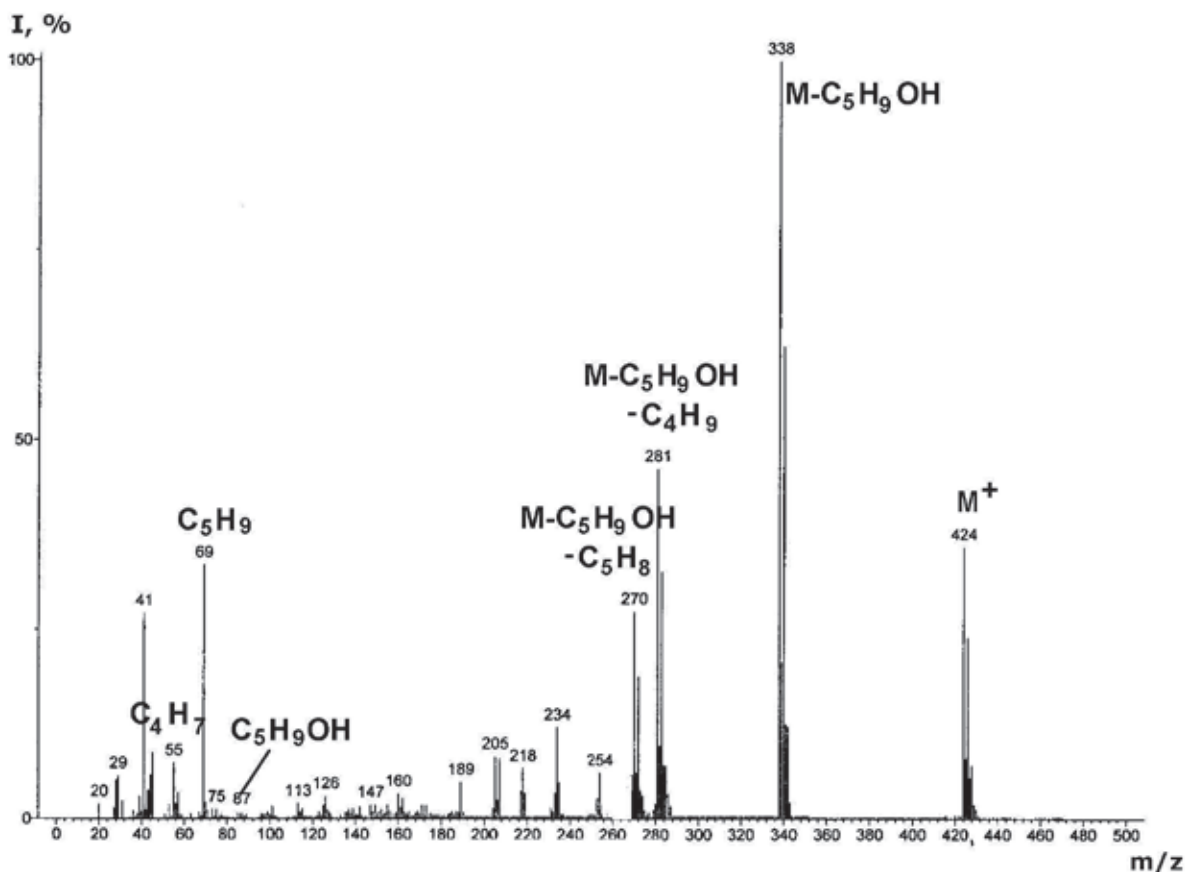


Рис. 13. Масс-спектр производного **23** - $C_{12}H_5Cl_2(OC_5H_{10}OH)O_2C_5H_{10}$

НСО-групп. Во всех масс-спектрах присутствует пик с соотношением массы к заряду $m/z = 86$ $[C_5H_9OH]^+$ с интенсивностью до 1 %.

Для масс-спектров соединений, совместно содержащих метокси- и неопентилгликолокси-группы **12**, **20**, **32**, *изо*-бутоксид- и неопентилгликолокси-группы **8**, **21**, **33**, гидроксид- и неопентилгликолокси-группы **11**, **25**, **34**, **26**, характерно наличие пика молекулярного иона интенсивностью 20-25 %. Базовыми пиками являются пики ионов, соответствующие дигидроксипроизводным ПХБ. Во всех случаях происходит сначала отрыв пентенола (C_5H_9OH). При фрагментации *изо*-бутоксиднеопентилгликолоксипроизводных **8**, **21**, **33** затем происходит уход бутилена (C_4H_8), при фрагментации метокси- неопентилгликолоксипроизводных **12**, **20**, **32** – уход CH_3 -группы. Далее происходит распад, характерный для метокси-, *изо*-бутоксидили гидроксидпроизводных ПХБ.

Для масс-спектров соединений **9**, **22**, **35**, **39**, полученных при замещении двух vicinalных атомов хлора одной молекулой НПГ, характерно наличие молекулярного иона, практически во всех масс-спектрах этот пик является базовым. Далее идет последовательный отрыв двух CH_3 -групп, при этом интенсивность пиков $[M-CH_3]^+$ и $[M-2CH_3]^+$ очень низкая (1-2 %). Дальнейший распад идет по двум направлениям. В

первом случае регистрируются пики, образованные при уходе C_4H_9 -группы (M-57), с интенсивностью до 80 %. По второму направлению регистрируются пики, образованные при уходе C_5H_8 -группы (M-68), также высокой интенсивности (60-70 %). При этом образуется ион, соответствующий полихлоргидроксибифенилу. Последующий распад по обоим направлениям происходит путем последовательного отрыва атомов Cl, НСО-групп до распада бензольного кольца. Характерной особенностью масс-спектров таких производных является наличие пиков с $m/z = 69$ $[C_5H_9]^+$ и 41 $[C_3H_5]^+$ с интенсивностью 40-70 % и пика с $m/z = 57$ $[C_4H_9]^+$ с интенсивностью 20-30 %.

В масс-спектрах соединений **23**, **28**, **36**, **40** присутствуют молекулярные ионы средней интенсивности (50 %). В масс-спектрах производных **27**, **38** этот пик базовый. При распаде производных **28**, **23**, **36**, **40** первоначально происходит уход бутилена $[M-C_4H_8]$, пентенола $[M-C_5H_9OH]$ или CH_3 -группы, соответственно, с образованием соответствующего гидроксидпроизводного. Пик этого иона обладает максимальной интенсивностью. Затем распад происходит по схеме, описанной выше, характерной для производных **9**, **22**, **35**.

Выводы

Показано, что при взаимодействии смеси ПХБ с НПГ и гидроксидом натрия в среде ДМСО достигается полная конверсия ПХБ. Образуется сложная смесь продуктов, состоящая из алкокси-, гидрокси- и гидроксиалкоксипроизводных ПХБ. В качестве алкокси-производных зарегистрированы соединения с метокси-, изобутоксигруппами, образующиеся из продуктов диспропорционирования НПГ, и неопентилгликолюкси-группами. Кроме того, имеются производные, образованные при замещении одной молекулой НПГ двух вицинальных атомов хлора в одном или двух ядрах ПХБ.

Трихлорбифенилы в условиях реакции образуют только монопроизводные (3 типа производных), тетрахлорбифенилы претерпевают как моно-, так и дизамещение (9 типов производных), пентахлорбифенилы трансформируются в продукты моно-, ди- и тризамещения (16 типов производных), гексахлорбифенилы подвергаются еще более глубокому замещению, образуя продукты от ди- до тетразамещения (12 типов производных). Подобный порядок реакционной способности групп конгенов в реакциях нуклеофильного замещения совпадает с исследованными ранее процессами [6, 7]. Основной вклад в конечную смесь продуктов вносят гидрокси- и неопентилгликолюксипроизводные ПХБ, что позволяет в дальнейшем рекомендовать использовать полученные продукты для полимеризации (поликонденсации).

Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения РАН (проект № 09-С-3-1016).

Литература

1. Ключев Н.А. Эколого-аналитический контроль стойких органических загрязнений в окружающей среде. М.: Джеймс, 2000. 48 с.
2. Данилина А.Е., Куценко В.В. Политика и управление ПХБ в России / В сб. Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века: Информационный выпуск. М.: ВИНТИ, 2000. Вып. 5. С. 5-13.
3. Крятов И.А., Авхименко М.М., Цапкова Н.Н. Полихлорированные бифенилы и диоксины – опасные и персистентные загрязнители окружающей среды // Гигиена и санитария. 1991. Т. 12. С. 68-72.
4. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А. Полихлорбифенилы: проблемы загрязнения окружающей среды и технологические методы обезвреживания // Успехи химии, 1998. Т. 67, № 8. С. 788-800.
5. Горбунова Т.И., Салоутин В.И., Чупахин О.Н. Химические методы превращений полихлор-

- бифенилов // Успехи химии. 2010. Т. 79, № 6. С. 565-586.
6. Забелина О.Н., Горбунова Т.И., Первова М.Г., Кириченко В.Е., Запевалов А.Я., Салоутин В.И., Чупахин О.Н. Реакционная способность конгенов технической смеси полихлорированных бифенилов «Совол» с метоксидом натрия // Ж. прикл. химии. 2004. Т. 77, № 9. С. 1533-1538.
7. Забелина О.Н., Ятлук Ю.Г., Кириченко В.Е., Первова М.Г., Назаров А.С., Салоутин В.И. Исследование алкокси-производных полихлорированных бифенилов методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии // Масс-спектрометрия. 2005. Т. 2, № 2. С. 139-144.
8. Забелина О.Н., Кириченко В.Е., Первова М.Г., Ятлук Ю.Г., Салоутин В.И. Изучение гидролиза полихлорированных бифенилов методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10, № 1. С. 32-38.
9. Забелина О.Н., Кириченко В.Е., Первова М.Г., Ятлук Ю.Г., Салоутин В.И. Исследование продуктов взаимодействия полихлорированных бифенилов с этанолом и гидроксидом калия в диметилсульфоксиде // Ж. прикл. химии. 2006. Т. 79, № 5. С. 801-808.
10. Чупахин О.Н., Запевалов А.Я., Горбунова Т.И., Салоутин В.И. Полихлорбифенилы: поиск реагентных методов переработки (утилизации) // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т. 8. С. 739-745.
11. Горбунова Т.И., Запевалов А.Я., Кириченко В.Е., Салоутин В.И., Чупахин О.Н. Полихлордифенилы в реакциях со спиртами // Ж. прикл. химии. 2000. Т. 73, № 4. С. 610-614.
12. Brunelle D.J., Singleton D.A. Destruction/removal of polychlorinated biphenyls from nonpolar media. Reaction of PCB with poly(ethyleneglycol)/potassium hydroxide // Chemosphere. 1983. V. 12, № 2. P. 183-196.
13. Neumann R., Sasson Y. Poly(ethylene glycol)s as phase transfer catalysts in the alkoxylation of halobenzenes of alkyl aryl ethers // Tetrahedron. 1983. V. 39, № 20. P. 3434-3440.
14. Мамедов Ш. Простые эфиры гликолей. Баку: АН Аз ССР, 1961. 210 с.
15. Питерских И.А., Кириченко В.Е., Первова М.Г., Кандакова В.В. Разработка государственного стандартного образца состава раствора Совола // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. 2001. Т. 67. С. 63-66.
16. Кириченко В.Е., Первова М.Г., Промышленникова Е.П., Пашкевич К.И. Идентификация изомерных полихлорированных бифенилов в техническом продукте «Совол» // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4, № 1. С. 41-44.
17. Шейн С.М., Игнатов В.А. Нуклеофильное замещение в ароматическом ряду. I. Механизм взаимодействия 1,2,4,5-тетрахлорбензола с метилатом натрия в безводном или водном мети-

ловом спирте // Ж. общ. химии. 1962. Т. 32, № 10. С. 3220-3222.

18. Lehmler H.-J. Robertson L.W. Synthesis of hydroxylated PCB metabolites with the Suzuki-coupling // Chemosphere. 2001. V. 45. P. 1119-1127.

19. Bergman A., Klasson E.W., Kuroki H., Nilsson A. Synthesis and mass spectrometry of some methoxylated PCB // Chemosphere. 1995. V. 30. P. 1921-1938.

THE INVESTIGATION OF REACTION OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS WITH NEOPENTYL GLYCOL

M.G. Pervova, T.I. Gorbunova, M.A. Samorukova, V.I. Saloutin,

O.N. Chupakhin

*Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch, Russian Academy of Sciences
620990, Yekaterinburg, S. Kovalevskoy/Academicheskaya St., 22/20
pervova@ios.uran.ru*

The reaction of polychlorinated biphenyls (technical mixture Sovol) with neopentyl glycol at presence NaOH in DMS medium was investigated. The products of reaction were analyzed by means of gas chromatography with flame-ionization and mass-spectrometric detectors. It has been revealed that the polychlorobiphenyls were converted totally. The structures of all products of reaction were studied. The mixture of hydroxy-, alkoxy- and hydroxyalkoxypolychlorobiphenyls has been received in reaction.

Keywords: polychlorinated biphenyls, neopentyl glycol, gas chromatography, mass-spectrometry.