

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРА- И ПЕНТАХЛОРБИФЕНИЛОВ СО ЩЕЛОЧЬЮ В СРЕДЕ 2-АМИНОЭТАНОЛА

© 2020 г. Т. И. Горбунова\*, М. Г. Первова, В. И. Салоутин, О. Н. Чупахин

Институт органического синтеза имени И. Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, ул. С. Ковалевской/Академическая 22/20, Екатеринбург, 620990 Россия

\*e-mail: gorbunova@ios.uran.ru

Поступило в Редакцию 23 июля 2020 г.

После доработки 23 июля 2020 г.

Принято к печати 4 августа 2020 г.

Тетра- и пентахлорбифенилы при взаимодействии со щелочью в среде 2-аминоэтанола проявляют различную реакционную способность: 2,4,5,2',5'-пентахлорбифенил в результате нуклеофильного замещения превращается в соответствующие гидроксипроизводные, а 2,5,3',4'- и 3,4,5,2'-тетрахлорбифенилы наряду с гидроксипроизводными образуют продукты гидродехлорирования.

**Ключевые слова:** полихлорбифенилы, конгенеры, нуклеофильное замещение, гидроксипроизводные, гидродехлорирование

**DOI:** 10.31857/S0044460X20120069

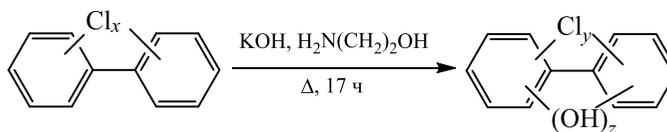
Поиск методов гидродехлорирования хлорароматических соединений, относящихся к стойким органическим загрязнителям, остается актуальной задачей органической химии. Применение восстановительного дехлорирования в ряду хлораренов позволяет сэкономить когда-то потраченное на хлорирование химическое сырье и вернуть его в производство других необходимых материалов.

Наибольшее развитие известные методы гидродехлорирования получили для таких стойких загрязнителей, как полихлорбифенилы (ПХБ) [1]. Среди востребованных и эффективных способов каталитического восстановительного дехлорирования полихлорбифенилов главенствующее место занимает применение катализаторов на основе Pd. Использование Pd-катализаторов для гидродехлорирования полихлорбифенилов предполагает наличие либо внешнего источника водорода, либо водородсодержащего растворителя в качестве реакционной среды. В последнем случае гидродехлорирование полихлорбифенилов протекает *in situ* за счет выброса атомов водорода из растворителя. Например, при гидродехлорировании

хлораренов в присутствии щелочи и катализаторов Pd/C, Rh/C или Rh-Pt/C в среде изопропанола источником водорода являются  $\alpha$ -атомы водорода в спирте [2–5]. Первоначально молекула спирта за счет неподеленных пар атома кислорода гидроксильной группы координируется на поверхности твердого катализатора, что сопровождается увеличением подвижности  $\alpha$ -атомов водорода в изопропанол и усилением их межмолекулярных связей с атомами хлора в хлораренах. Вслед за разрывом связей  $C_{Ar}-Cl$  в хлорарене и  $C_{sp^3}-H$  в спирте происходит обмен образовавшихся ионов  $Cl^-$  на ионы  $H^-$ . Эти выводы подтверждаются использованием в реакции восстановительного дехлорирования меченных дейтерием спиртов [3].

Сравнительно недавно нами получены данные по некатализируемому гидродехлорированию конгенеров полихлорбифенилов, когда в результате взаимодействия дихлорбифенилов (ПХБ 12, смесь {ПХБ 8, ПХБ 13, ПХБ 15}) со щелочью в среде 2-аминоэтанола наряду с гидроксихлорбифенилами были обнаружены монохлорзамещенные конгенеры полихлорбифенилов [6]. Однако при

Схема 1.



$$x = 2-5, y = 1-4, z = 0-2.$$

аналогичном взаимодействии с трихлорзамещенными конгенерами (ПХБ 29, ПХБ 31) продукты гидродехлорирования в виде моно- или дихлорбифенилов не найдены. Среди наиболее вероятных причин протекания восстановительного дехлорирования нами указывалось образование *in situ* четвертичной аммониевой соли  $[\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^+\text{Cl}^-$  и повышение лабильности  $\alpha$ -атомов водорода в ней по сравнению с исходным 2-аминоэтанолом, что и приводит к образованию конгенов с меньшим числом атомов хлора.

Нами исследовано взаимодействие тетра- и пентахлорбифенилов со щелочью в среде 2-аминоэтанола. В качестве исходных объектов из соответствующих полихлорбензолов и полихлоранилинов в присутствии изоамилнитрита [7] по реакции Гомберга–Бахмана–Хея были синтезированы тетрахлорбифенилы (ПХБ 70, ПХБ 76) и пентахлорбифенил (ПХБ 101). Реакции всех конгенов полихлорбифенилов с КОН в среде 2-аминоэтанола проводили в одинаковых условиях [6, 8] в течение

17 ч (схема 1). Во всех случаях наблюдалась 100%-ная конверсия конгенов полихлорбифенилов.

Продукты реакции исследовали методом ГХ-МС с привлечением данных базы NIST2014. Количество полученных соединений оценивали по методу внутренней нормализации по площадям пиков на хроматограммах, оно и представлено в таблице в соответствии со схемой и в сравнении с данными работы [6]. В отсутствие стандартов синтезированных соединений приписать точные индексы заместителям в новых производных полихлорбифенилов не представляется возможным.

Из анализа данных таблицы следует, что в условиях реакции для тетрахлорированных конгенов ПХБ 70 и ПХБ 76 протекает конкурирующее гидродехлорирование, поскольку были обнаружены гидроксидихлорбифенилы в количестве 3.1 и 1.2% соответственно наряду с продуктами нуклеофильного замещения ( $\text{S}_\text{N}$ ) – гидрокситрихлорбифенилами. При взаимодействии пентахлорбифенила ПХБ 101 с КОН в среде 2-аминоэтанола

Продукты взаимодействия конгенов полихлорбифенила со щелочью в среде 2-аминоэтанола

Исходный конгенер	Полученное соединение <sup>а</sup>		Число изомеров	Доля продуктов реакции в смеси, %
	y	z		
ПХБ 12 <sup>а</sup>	1	1	22	82.3
Смесь ПХБ 8, ПХБ 13, ПХБ 15 <sup>б</sup>	1	0	2	17.7
	1	1	4	47.9
	1	0	2	5.0
	2	1	3	100
ПХБ 29 <sup>б</sup>	2	1	4	95.7
ПХБ 31 <sup>б</sup>	1	2	2	4.3
	2	1	1	3.1
	3	1	3	64.4
ПХБ 70	2	2	3	32.5
	2	1	3	1.2
	3	1	2	96.8
ПХБ 76	2	2	2	2.0
	4	1	3	92.8
	3	2	3	7.2

<sup>а</sup> См. схему 1.

<sup>б</sup> Данные предыдущей работы [6].

протекание восстановительного дехлорирования не установлено, идентифицированные гидроксипроизводные образовались в результате нуклеофильного замещения атомов хлора на гидроксигруппы.

Идентификацию соединений, образовавшихся из ПХБ 70, ПХБ 76 и ПХБ 101, проводили на основании их масс-спектров аналогично аналитическим работам, представленным в исследовании [6]. В масс-спектрах изомеров гидрокситрихлорбифенилов ( $C_{12}H_6Cl_3OH$ ) – продуктов стандартного нуклеофильного замещения, полученных из ПХБ 70 и ПХБ 76, пики молекулярных ионов,  $m/z$  272  $[M]^{+}$ , имеют максимальную интенсивность; при их распаде возникают осколочные ионы,  $m/z$  202  $[M - 2Cl]^{+}$ , 173  $[M - 2Cl - HCO]^{+}$ ,  $I_{отн}$  30–45%. В масс-спектрах изомеров дигидроксидихлорбифенилов [ $C_{12}H_6Cl_2(OH)_2$ ], полученных из тех же тетрахлорзамещенных конгенов, присутствовали пики молекулярных ионов с  $m/z$  254  $[M]^{+}$ ,  $I_{отн}$  100%, а также пики осколочных ионов с  $m/z$  219  $[M - Cl]^{+}$ , 184  $[M - 2Cl]^{+}$ , 191  $[M - Cl - HCO]^{+}$ , 155  $[M - 2Cl - HCO]^{+}$ , 126  $[M - 2Cl - 2HCO]^{+}$ ,  $I_{отн}$  25–30%.

Масс-спектры всех изомеров гидроксидихлорбифенилов ( $C_{12}H_7Cl_2OH$ ) – продуктов гидродеchlorирования, полученных из ПХБ 70 и ПХБ 76, имели одинаковый вид: присутствовал пик с  $m/z$  238  $[M]^{+}$  максимальной интенсивности и пики осколочных ионов с  $m/z$  202  $[M - HCl]^{+}$ , 168  $[M - 2Cl]^{+}$ , 139  $[M - 2Cl - HCO]^{+}$ ,  $I_{отн}$  20–40%. Установленные особенности масс-спектров совпадали с данными спектров гидроксидихлорбифенилов, синтезированных ранее из ПХБ 29 и ПХБ 31 [6].

Для масс-спектров изомеров гидрокситетрахлорбифенилов ( $C_{12}H_5Cl_4OH$ ), полученных из ПХБ 101, также характерно присутствие пиков молекулярных ионов с  $m/z$  306  $[M]^{+}$  максимальной интенсивности. При их распаде образовались осколочные ионы с  $m/z$  236  $[M - 2Cl]^{+}$ , 207  $[M - 2Cl - HCO]^{+}$ , 173  $[M - 3Cl - HCO]^{+}$ ,  $I_{отн}$  25–45%. В масс-спектрах изомеров дигидрокситрихлорбифенилов [ $C_{12}H_5Cl_3(OH)_2$ ], также полученных из ПХБ 101, присутствовали пики молекулярных ионов с  $m/z$  288  $[M]^{+}$  и пики ионов, образующихся в результате распада молекулярного иона с  $m/z$  218  $[M - 2Cl]^{+}$ , 225  $[M - Cl - HCO]^{+}$ , 189  $[M - 2Cl - HCO]^{+}$ , 160  $[M - 2Cl - 2HCO]^{+}$ , 126  $[M - 3Cl - 2HCO]^{+}$ ,  $I_{отн}$  12–100%.

Общий вид масс-спектров гидроксипроизводных полихлорбифенила совпадал с масс-спектрами подобных соединений из базы масс-спектров NIST2014.

Важно отметить, что полученные данные для конгенов ПХБ 70 и ПХБ 76 совпадают с полученными для ПХБ 12 и смеси ПХБ 8, ПХБ 13, ПХБ 15 [6], а результаты для ПХБ 101 – с ПХБ 29 и ПХБ 31 [6]. Характерно, что гидродеchlorирование наблюдается для конгенов полихлорбифенилов с четным числом атомов хлора (для ди- и тетрахлорбифенилов) независимо от расположения атомов хлора в структуре бифенила, а для конгенов полихлорбифенилов с нечетным числом атомов хлора (для три- и пентахлорбифенилов) восстановительное дехлорирование не обнаружено. По предварительным данным, наибольшее количество продуктов гидродеchlorирования образуется из низкохлорированных дихлорбифенилов в реакции со щелочью в среде 2-аминоэтанола.

По результатам настоящего исследования и предыдущей работы [6] сделать какие-либо надежные выводы о реакционной способности всех конгенов полихлорбифенилов невозможно. Для их формулирования необходимы исследования большей выборки конгенов полихлорбифенилов и, возможно, квантово-химические расчеты, которые смогут объяснить причину нестандартного поведения хлораренов в указанных реакционных условиях.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в исследовании реагенты имели квалификацию ХЧ и были произведены в России.

Реакции конгенов полихлорбифенилов проводили аналогично методикам [6, 8]. Для идентификации полученных соединений использовали газовый хроматограф/масс-спектрометр Agilent GC 7890A MSD 5975C inert XL EI/CI с кварцевой капиллярной колонкой HP-5MS и квадрупольным масс-спектрометрическим детектором. Масс-спектры регистрировали по полному ионному току в режиме электронной ионизации (70 эВ) в диапазоне масс 20–1000 Да.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки в рамках выполне-

ния государственного задания (№ АААА-А19-119012290115-2) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений».

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu B.-Z., Chen H.-Y., Wang S.-J., Wai C.-M., Liao W., Chiu K.-H. // *Chemosphere*. 2012. Vol. 88. P. 757. doi 10.1016/j.chemosphere.2012.03.056
2. Ukisu Y., Imura S.A., Uchida R. // *Chemosphere*. 1996. Vol. 33. P. 1523. doi S0045-6535(96)00290-1
3. Ukisu Y., Miyadera T. // *J. Mol. Catal. (A)*. 1997. Vol. 125. P. 135. doi S1381-1169(97)00092-7
4. Ukisu Y., Miyadera T. // *Chemosphere*. 2002. Vol. 46. P. 507. doi S0045-6535(01)00170-9
5. Ukisu Y., Miyadera T. // *Appl. Catal. (A)*. 2004. Vol. 271. P. 165. doi 10.1016/j.apcata.2004.02.056
6. Горбунова Т.И., Первова М.Г., Салютин В.И., Чупахин О.Н. // *ЖОрХ*. 2019. Т. 55. Вып. 7. С. 1089; *Gorbunova T.I., Pervova M.G., Saloutin V.I., Chupakhin O.N.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2019. Vol. 55. N 7. P. 988. doi 10.1134/S1070428019070121
7. Mullin M.D., Pochini C.M., McGrindle M.R., Romkes M., Safe S.H., Safe L.M. // *Environ. Sci. Technol.* 1984. Vol. 18. P. 468. doi 0013-936X/84/0918-0476\$01.50/0
8. Горбунова Т.И., Первова М.Г., Салютин В.И., Чупахин О.Н. // *ЖОХ*. 2019. Т. 89. Вып. 4. С. 585; *Gorbunova T.I., Pervova M.G., Saloutin V.I., Chupakhin O.N.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. Vol. 89. N 4. P. 717. doi 10.1134/S1070363219040133

## Reactions of Tetra- and Pentachlorobiphenyls with Alkali in 2-Aminoethanol Medium

T. I. Gorbunova, M. G. Pervova, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin

*I. Ya. Postovskii Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620137 Russia*

\*e-mail: gorbunova@ios.uran.ru

Received July 23, 2020; revised July 23, 2020; accepted August 4, 2020

Tetra- and pentachlorobiphenyls in reactions with alkali in 2-aminoethanol medium show different reactivity: 2,4,5,2',5'-pentachlorobiphenyl (PCB 101) is converted into the corresponding hydroxy derivatives through nucleophilic substitution process, while 2,5,3',4'- and 3,4,5,2'-tetrachlorobiphenyls (PCB 70 and PCB 76, respectively) form hydroxydechlorination products in addition to the hydroxy compounds.

**Keywords:** polychlorobiphenyls, congeners, nucleophilic substitution, hydroxy derivatives, hydroxydechlorination