

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ГИДРОКСИПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ

© 2021 г. Т. И. Горбунова^{a,*}, А. В. Майорова^b, Т. В. Куликова^b,
М. Г. Первова^a, А. П. Сафронов^{c,d}

^a Институт органического синтеза имени И. Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук,
ул. С. Ковалевской 22, Екатеринбург, 620137 Россия

^b Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, 620016 Россия

^c Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
Екатеринбург, 620002 Россия

^d Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, 620016 Россия

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

Поступило в Редакцию 13 мая 2021 г.

После доработки 13 мая 2021 г.

Принято к печати 28 мая 2021 г.

Методом синхронного термического анализа исследована деструкция гидроксипроизводных, синтезированных из индивидуальных ди-, три-, тетра- и пентахлорбифенилов – типичных представителей коммерческих смесей полихлорбифенилов. Установлен исчерпывающий термораспад гидроксипроизводных, который характеризуется отсутствием испарения и более низкими энергозатратами по сравнению с термоллизом технических смесей полихлорбифенилов и смесей их метокси- и гидроксипроизводных.

Ключевые слова: полихлорбифенилы, гидроксипроизводные хлорбифенилов, термодеструкция

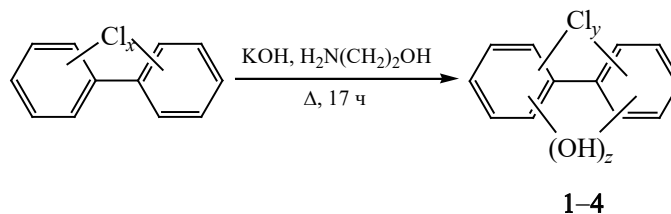
DOI: 10.31857/S00444460X21080163

Термолиз полихлорбифенилов, относящихся к стойким органическим загрязнителям, выполненный на стандартном оборудовании, отличается от термолиза химически модифицированных полихлорбифенилов – смесей их алкокси- и гидроксипроизводных [1]. По результатам синхронного термического анализа деструкции коммерческой смеси полихлорбифенилов Совол обнаружено, что нагревание сопровождается преимущественно испарением исходных конгенеров, а не их термораспадом. В аналогичных условиях функционализированная методом нуклеофильного замещения (S_N) алкокси- и гидроксигруппами смесь Совол подвергается терморазложению до летучих соединений. Значительную часть выбросов при термоллизе составляют углекислый газ и соединения хлора.

Количественные характеристики газообразных отходов при термоллизе зависят от количества атомов хлора в производных полихлорбифенилов и от природы замещающих атомы хлора групп. Для

повышения экологичности термолиза модифицированных полихлорбифенилов желательное отсутствие атомов хлора в структурах разлагаемых производных, тогда при термической деструкции будут отсутствовать вредные хлорсодержащие выбросы [2]. Однако исчерпывающая замена атомов хлора в конгенерах полихлорбифенилов с помощью реакций S_N при атмосферном давлении и температуре ниже 200°C практически невозможна [3]. Самые перспективные замещающие группы – это гидроксигруппы, поскольку в условиях радикального-цепного механизма термолиза они преимущественно превращаются в воду. Введение гидроксигрупп в молекулы полихлорбифенилов по механизму S_N и последующее терморазложение гидроксипроизводных приведет не только к уменьшению выбросов опасных хлорсодержащих соединений, но и к снижению уровня выделения углекислого газа по сравнению с термоллизом смеси алкокси- и гидроксипроизводных [1].

Схема 1.



$x = 2$ (ПХБ 12), 3 (ПХБ 29), 4 (ПХБ 70), 5 (ПХБ 101); $y = 1-4$; $z = 0-2$.

Исследования термолита производных полихлорбифенилов за рубежом практически отсутствуют, поскольку там частично решена проблема утилизации полихлорбифенилов методом сжигания с использованием высокотехнологичного оборудования на базе ракетного двигателя [4]. Исследуются и развиваются альтернативные способы уничтожения полихлорбифенилов с использованием ускорителя электронного пучка [5], лазеров с высокой мощностью [6], гидротермальных технологий [7] и др. В РФ из-за отсутствия высокотехнологичного оборудования сжигания полихлорбифенилов [4] исследование первоначальной химической модификации хлораренов с последующим сжиганием полученных соединений остается актуальным.

Коммерческие смеси полихлорбифенилов состоят из нескольких десятков конгенов [8]. Смесь Совол (ОСТ 06-01-24-85) состоит из три-, тетра-, пента-, гекса- и гептахлорбифенилов с преобладанием пентахлорбифенилов, а смесь Трихлорбифенил (ОСТ 06-01-43-79), состоит из ди-, три-, тетра- и пентахлорбифенилов с преобла-

данием трихлорбифенилов. Гидроксипроизводные на основе российских смесей полихлорбифенилов были получены ранее [9], но их термолит не исследовался. Предварительное изучение термической деструкции гидроксипроизводных, полученных из индивидуальных конгенов, позволит сформировать представления об энергетических затратах на термолит гидроксипроизводных, синтезированных на основе конгенов из состава коммерческих смесей полихлорбифенилов, выявить наиболее характерные особенности их термической деструкции и оценить уровни газообразных выбросов.

Нами исследовано термическое разложение гидроксипроизводных индивидуальных конгенов, моделирующее поведение гидроксипроизводных на основе реальных смесей полихлорбифенилов. 3,4-Дихлорбифенил (ПХБ 12), 2,4,5-трихлорбифенил (ПХБ 29), 2,5,3',4'-тетрахлорбифенил (ПХБ 70) и 2,4,5,2',5'-пентахлорбифенил (ПХБ 101), синтезированные по реакции Гомберга–Бахмана–Хея из соответствующих полихлорбензолов и -анилинов [10], использованы в качестве исходных соединений для получения гидроксипроизводных.

Таблица 1. Продукты взаимодействия конгенов полихлорбифенила со щелочью в среде 2-аминоэтанола^a

№ смеси	Исходный конгенер	Полученные соединения (схема 1)		Число изомеров	Доля в смеси, %
		y	z		
1	ПХБ 12	1	1	2	82.3
		1	0	2	17.7
2	ПХБ 29	2	1	3	100
3	ПХБ 70	2	1	1	3.1
		3	1	3	64.4
		2	2	3	32.5
4	ПХБ 101	4	1	3	92.8
		3	2	3	7.2

^a По данным работы [11].

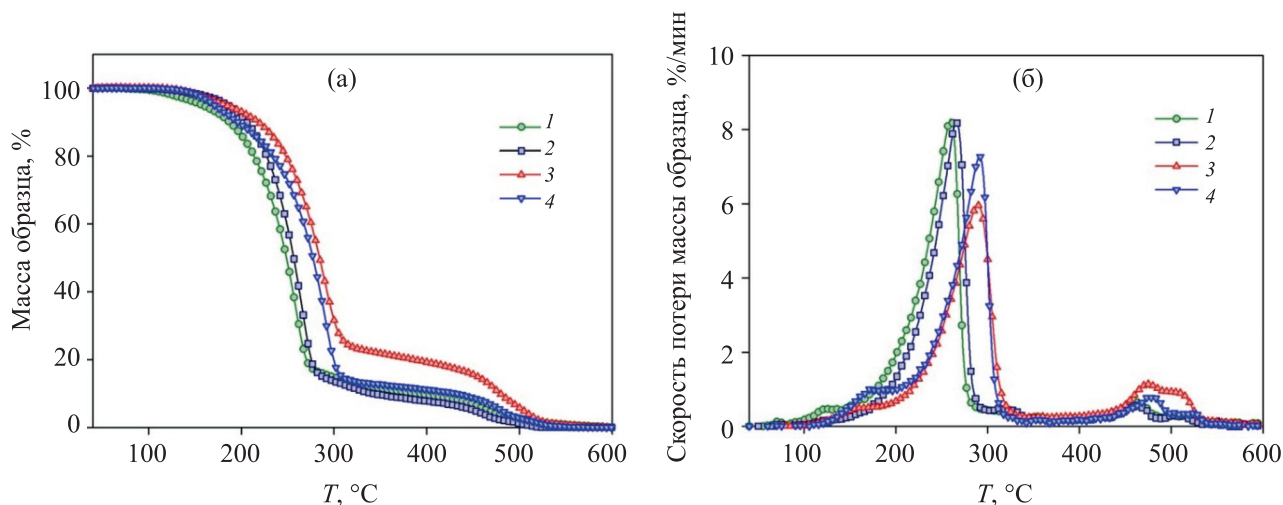


Рис. 1. Термограммы массопотерь смесей 1–4 (1–4) при нагревании со скоростью 5 град/мин: (а) – интегральные кривые; (б) – дифференциальные кривые.

Взаимодействие этих соединений со щелочью в среде 2-аминоэтанола приводит к соответствующим гидроксипроизводным 1–4 в виде смесей изомеров (схема 1, табл. 1) [11], которые далее подвергались термолузу.

На рис. 1 сопоставлены кривые массопотерь для смесей 1–4. Термическое разложение смесей 1–4 характеризуется многостадийностью. Кривые термогравиметрии (ТГ кривые) смесей 3 и 4, синтезированных из конгенеров ПХБ 70 и ПХБ 101 соответственно, смещены относительно ТГ кривых смесей 1 и 2 в область более высоких температур (рис. 1). На ТГ кривых смесей 1–4 присутствуют практически одинаковые ступени, но для образцов 3 и 4 они наблюдаются при температурах на ~50°C выше в сравнении с профилями для смесей 1 и 2. Кроме того, профили кривых ДТГ смесей 1, 2 и 3, 4 сгруппированы попарно и находятся примерно в одной температурной области, что, очевидно, определяется количеством атомов хлора в молекулах. Для всех образцов четко выделяются четыре пика скорости потери массы, что соответствует деструкции изученных ранее в аналогичных условиях смесей алкокси- и гидроксипроизводных полихлорбифенилов [1]. Максимальные по высоте пики скорости потери массы образцов наблюдаются для смесей 1 и 2 при ~260°C, а для смесей 3 и 4 – при ~300°C. Минимальные по высоте пики для всех образцов 1–4 имеют вид плеча в

области 330°C. Кроме того, на кривых ДТГ смесей 1 и 2 проявляются пики в области 470 и 510°C соответственно, а на кривых ДТГ образцов 3 и 4 – в области 480 и 520°C соответственно.

Отнесение ступеней на кривых массопотерь (рис. 1а) и соответствующих пиков на кривых скорости потери массы (рис. 1б) к каким-либо определенным процессам термодеструкции смесей 1–4 затруднено. Вероятно, два последних пика на ТГ-кривых образцов 1–4, имеющих различное количество атомов хлора, обусловлены выгоранием углеродного остатка после деструкции, что

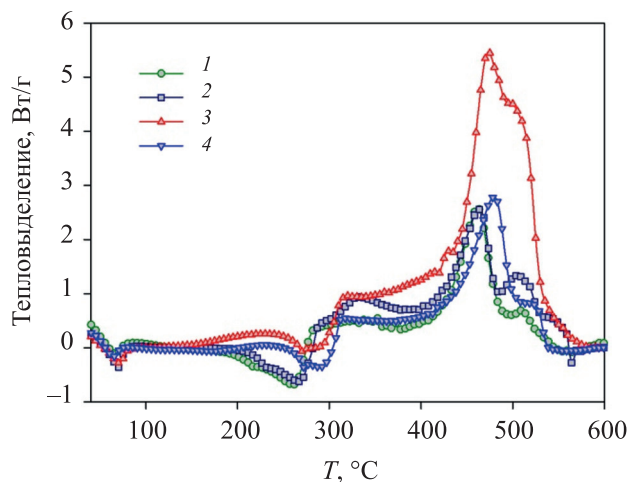


Рис. 2. Термограммы ДСК термической деструкции смесей 1–4 (1–4).

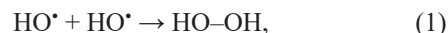
характерно для этого температурного диапазона [1]. Стадии термодеструкции до выгорания углеродного остатка индивидуальны для пар смесей **1**, **2** и **3**, **4**.

На рис. 2 сопоставлены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) термических процессов, наблюдающихся при нагревании образцов **1–4**. Профили термограмм ДСК образцов **1–4** похожи между собой, но имеются особенности. На кривых ДСК образцов **1–4** в области 50°C зарегистрирован эндотермический пик, обусловленный испарением остаточного количества толуола, используемого при экстракции соединений **1–4** из реакционной массы. Второй эндоэффект при разложении образцов **1**, **2** зарегистрирован при 260°C, а для смесей **3**, **4** – при 300°C, что соответствует наибольшей потере массы на ТГ кривых (рис. 1). Этот эндоэффект связан с разложением до 350°C всех четырех образцов. Третий и четвертый экзотермические пики на кривых разложения смесей **1** и **2** находятся в области 400–470 и 470–560°C соответственно. Для образца **3** соответствующие эндоэффекты наблюдаются при 480 и 540°C, а для смеси **4** два последних экзотермических пика фактически сливаются в один большой эффект тепловыделения в области температур от 490 до 560°C. Все наблюдаемые экзотермические процессы связаны с горением образцов **1–4**. Окисление образцов **3**, **4**, синтезированных из тетра- (ПХБ 70) и пентахлорбифенила (ПХБ 101) соответственно, происходит при более высоких температурах и со значительно большим тепловыделением по сравнению со смесями **1**, **2**, полученными из ди- (ПХБ 12) и трихлорбифенила (ПХБ 29) соответственно.

Кривые потери массы и термограммы ДСК хорошо согласуются с результатами масс-спектрометрического анализа газов, образующихся при деструкции образцов **1–4** (рис. 3).

В соединениях **1–4** присутствуют химические связи $C_{Ar}-C_{Ar}$ (цикл), $C_{Ar}-C_{Ar}$ (бифенил), $C_{Ar}-H$, $C_{Ar}-O$, $C_{Ar}-Cl$ и $O-H$, энергия разрыва которых составляет 610.4, 523.4, 457.6, 352.1, 392.7 и 428.3 кДж/моль соответственно [12]. Термодеструкция смесей **1–4** начинается с разрушения самых непрочных из перечисленных связей $C_{Ar}-O$ с отрывом частицы $HO\cdot$ и связей $C_{Ar}-Cl$ с образованием

радикала $Cl\cdot$. Возможны варианты рекомбинации (1)–(3) этих двух частиц.



Нестабильные перекись водорода и хлорноватистая кислота в условиях радикально-цепного механизма термоллиза разлагаются на воду, атомарный кислород и на хлороводород, атомарный кислород соответственно. Вероятно, поэтому на первых ступенях потери массы при нагревании смесей **1–4** регистрируются выбросы воды и соединений хлора (рис. 3а–в).

Последующее увеличение температуры термоллиза приводит к разрушению более прочных связей $C_{Ar}-H$, $C_{Ar}-C_{Ar}$ (бифенил) и $C_{Ar}-C_{Ar}$ (цикл), что отражается на последних ступенях на кривых массопотерь (рис. 3г).

На основании установленных термоэффектов становятся более понятными различия в поведении исходных конгенов смеси Совол [1] и соединений **1–4** в условиях линейного разогрева в термоанализаторе. В конгенерах смеси полихлорбифенилов Совол связи $C_{Ar}-O$ отсутствуют, и поэтому в температурном интервале, соответствующем их разрыву, доминирует испарение исходных конгенов, а на термограммах ионного тока отсутствуют какие-либо сигналы. При нагревании соединений **1–4**, напротив, на термограммах ионного тока обнаружены частицы с массовыми числами 18, 35, 36 и 44, что соответствует выделению при термоллизе H_2O , $Cl\cdot$, HCl и CO_2 . На термограммах ионного тока наиболее выраженные сигналы H_2O , $Cl\cdot$, HCl наблюдаются для смесей **3** и **4**, синтезированных из тетра- и пентахлорбифенилов соответственно. Для самого нестабильного образца **3** зарегистрированы первые пики выделения H_2O , $Cl\cdot$, HCl при 190°C. При термоллизе смеси **4** те же вещества выделяются при 300°C, а при термоллизе образцов **1** и **2** – при ~290°C.

Выделение H_2O из образцов **1–4** протекает в несколько ступеней до 470–480°C. Эффекты выделения $Cl\cdot$ и HCl сглажены и просматриваются до 500°C. На термограммах смеси **4**, синтезированной из пентахлорбифенила, наблюдаются наиболее выраженные сигналы $Cl\cdot$ и HCl .

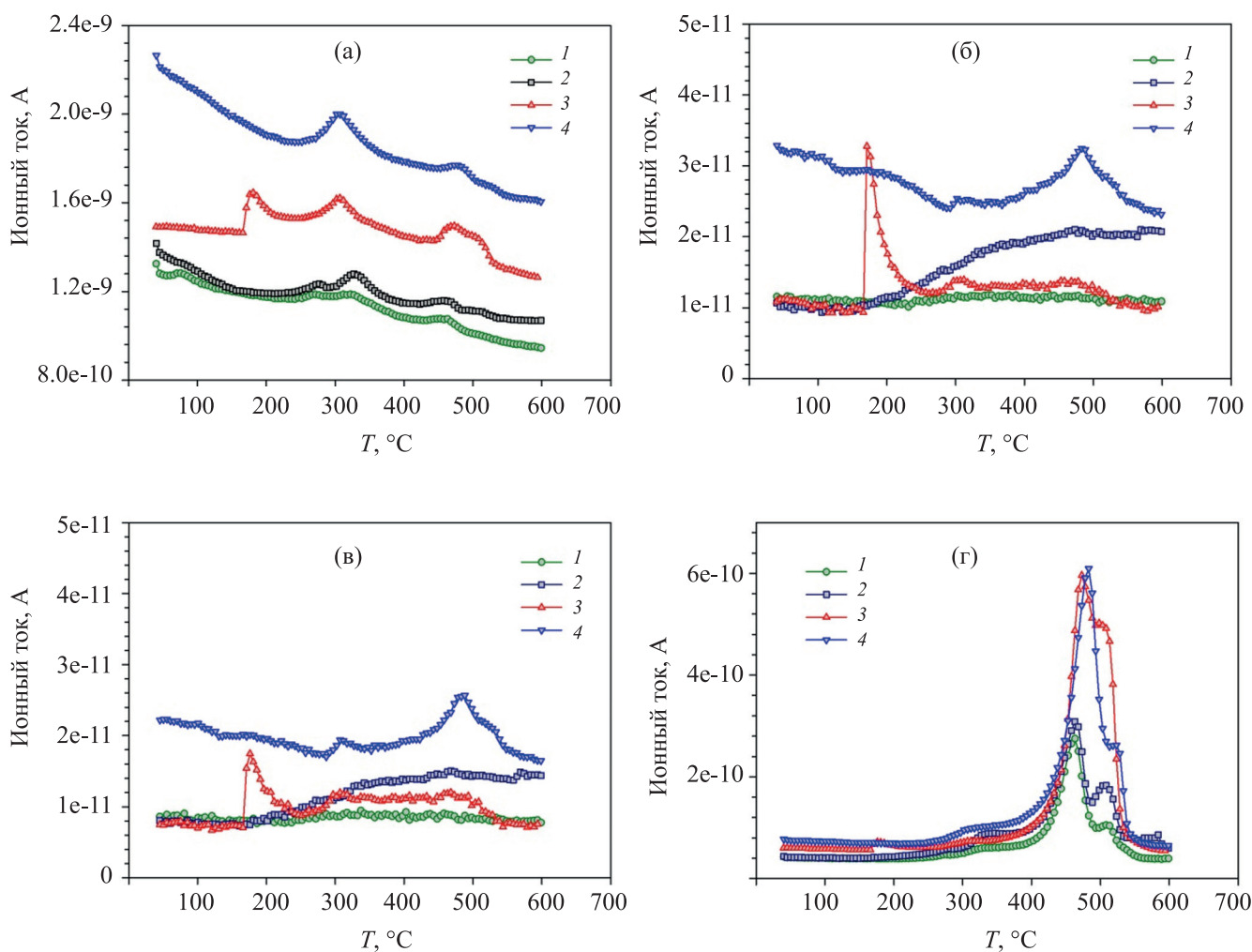


Рис. 3. Термограммы ионного тока продуктов газовой выделении при деструкции смесей 1–4: (а) – вода, (б) – хлор, (в) – хлороводород, (г) – углекислый газ.

В диапазоне $400\text{--}560^\circ\text{C}$ на термограммах образцов 1–4 выделяется CO_2 . Это свидетельствует об активном окислении образцов при этой температуре. Во всех случаях форма сигнала представляет собой два пика, первый из которых более интенсивен.

Проведенное исследование показывает, что гидроксипроизводные 1–4 на основе конгенов полихлорбифенила при нагревании претерпевают термораспад в отличие от исходных конгенов смеси Совол. Термодеструкция образцов 1–4 протекает в широком диапазоне температур и заканчивается на $50\text{--}70^\circ\text{C}$ раньше, чем термодеструкция смеси метокси- и гидроксипроизводных полихлорбифенила, полученной на основе смеси

Совол [1]. Уровень выделения углекислого газа при термораспаде смесей 1–4 более низкий в сравнении с термодеструкцией смесей метокси- и гидроксипроизводных [1], поскольку в качестве атакующего нуклеофила при модификации исходных конгенов использовали гидроксигруппу, которая в условиях термолитического превращения превращается в воду.

Представленные данные получены для гидроксипроизводных на основе ди-, три-, тетра- и пентахлорбифенилов, входящих в смеси Совол и Трихлорбифенил. Полученные результаты позволяют оценить двухстадийный способ (химическая функционализация и термолитический) ликвидации опасных полихлорбифенилов как перспективный с экологической и экономической точек зрения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез гидроксипроизводных 1–4 на основе индивидуальных конгенов полихлорбифенилов. Смесь 3.36 г (0.06 моль) КОН и 10 мл 2-аминоэтанола перемешивали до полного исчезновения частиц КОН при нагревании (~120°C), затем охлаждали и вносили 0.01 моль полихлорбифенила. Полученную смесь нагревали до кипения и перемешивали 17 ч при той же температуре, затем охлаждали и добавляли разб. HCl до pH ≈ 1–2. Продукты реакции экстрагировали толуолом (2×15 мл). Экстракты объединяли, сушили CaCl₂ и анализировали методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии.

Для анализа выделенных смесей продуктов взаимодействия 1–4 использовали газовый хроматограф Shimadzu GC 2010 (Япония) с пламенно-ионизационным детектором, кварцевой капиллярной колонкой GsBP-5MS (полидиметилсилоксан, 5 мас% фенильных групп) длиной 30 м, диаметром 0.25 мм с толщиной пленки 0.25 мкм. Температура колонки: начальная 40°C (изотерма 3 мин), программирование со скоростью 10 град/мин до 280°C (изотерма 30 мин), температура испарителя – 250°C, детектора – 300°C; газ-носитель – азот, деление потока 1:30, расход – 1.0 мл/мин.

Для идентификации синтезированных соединений 1–4 применяли газовый хроматограф-масс-спектрометр Agilent GC 7890A MSD 5975C inert XL EI/CI с кварцевой капиллярной колонкой HP-5MS (полидиметилсилоксан, 5 мас% фенильных групп) длиной 30 м, диаметром 0.25 мм с толщиной пленки 0.25 мкм и квадрупольным масс-спектрометрическим детектором. Масс-спектры регистрировали в условиях ионизации электронами (энергия ионизации – 70 эВ) при сканировании в диапазоне 20–1000 Да. Температура колонки: начальная 40°C (изотерма 3 мин), программирование 10 град/мин до 280°C (изотерма 40 мин), температура испарителя – 250°C, переходной камеры – 280°C, масс-спектрометрического источника – 230°C, квадруполя – 250°C; газ-носитель – гелий, деление потока 1:50, расход – 1.0 мл/мин.

Идентификацию синтезированных производных полихлорбифенила проводили с привлечением базы данных NIST2014 (National Institute of Standards and Technology, версия 2014 г.).

Для термогравиметрических исследований толуольные растворы синтезированных образцов 1–4 выдерживали на воздухе в чашках Петри до постоянной массы для удаления растворителя. Термогравиметрические исследования деструкции смесей 1–4 с одновременной регистрацией масс-спектра проводили с использованием термоанализатора NETZSCH STA409 PC в комплекте с масс-спектрометром QMG 403 C (Aeolos). Образцы нагревали от комнатной температуры до 600°C со скоростью 5 град/мин при непрерывной продувке воздухом с объемной скоростью 20 мл/мин. Синхронные масс-спектры получали в режиме непрерывного сканирования массовых чисел, соответствующих H₂O, CO₂, ³⁵Cl и H³⁵Cl.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Майорова Анна Владимировна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1143-9209>

Сафронов Александр Петрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0725-7015>

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-24126) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maierova A.V., Safronov A.P., Kulikova T.V., Gorbunova T.I., Pervova M.G., Shunyaev K.Yu.* // J. Mater. Cycles Waste Manage. 2020. Vol. 22. P. 1552. doi 10.1007/s10163-020-01044-z
2. *Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А., Трегер Ю.А.* // Усп. хим. 1996. Т. 65. № 7. С. 667; *Zanaveskin L.N., Averyanov V.A., Treger Yu.A.* // Russ. Chem. Rev. 1996. Vol. 65. N 7. P. 617. doi 10.1070/RC1996v065n07ABEH000271
3. *Gorbunova T.I., Subbotina J.O., Saloutin V.I., Chupakhin O.N.* // J. Hazard. Mater. 2014. Vol. 278. P. 491. doi 10.1016/j.jhazmat.2014.06.035
4. Пат. 2005519 (1994). РФ // Б. И. 1994. № 1. С. 36.

5. Jung I.H., Lee M.J., Mah Y.J. // Radiat. Phys. Chem. 2012. Vol. 81. P. 899. doi 10.1016/j.radphyschem.2011.12.042
6. Anthofer A., Kögler P., Friedrich C., Lippmann W., Hurtado A. // Opt. Laser Technol. 2017. Vol. 87. P. 31. doi 10.1016/j.optlastec.2016.07.006
7. Shi D., Ma J., Wang H., Wang P., Hu C., Zhang J., Gu L. // Fuel Process. Technol. 2019. Vol. 195. 106157. doi 10.1016/j.fuproc.2019.106157
8. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А. // Усп. хим. 1998. Т. 67. № 8. С. 788; Zanaveskin L.N. Averyanov V.A. // Russ. Chem. Rev. 1998. Vol. 67. N 8. P. 713. doi 10.1070/RC1998v067n08ABEN000412
9. Горбунова Т.И., Первова М.Г., Салютин В.И., Чу-пахин О.Н. // ЖПХ. 2019. Т. 92. Вып. 7. С. 947. doi 10.1134/S004446181907017X; Gorbunova T.I., Pervova M.G., Saloutin V.I., Chupakhin O.N. // Russ. J. Appl. Chem. 2019. Vol. 92. N 7. P. 1039. doi 10.1134/S1070427219070218
10. 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 10.1021/es00124a014
11. Горбунова Т.И., Первова М.Г., Салютин В.И., Чу-пахин О.Н. // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 12. С. 1847. doi 10.31857/S0044460X20120069; Gorbunova T.I., Pervova M.G., Saloutin V.I., Chupakhin O.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 12. P. 1847. doi 10.1134/S1070363220120063
12. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.

Thermo-Oxidative Destruction of Hydroxypolychlorobiphenyls

T. I. Gorbunova^{a,*}, A. V. Maiorova^b, T. V. Kulikova^b, M. G. Pervova^a, and A. P. Safronov^{c,d}

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

^b Institute of Metallurgy of the Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620016 Russia

^c Ural Federal University, Yekaterinburg, 620002 Russia

^d Institute of Electrophysics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620016 Russia

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

Received May 13, 2021; revised May 13, 2021; accepted May 28, 2021

The destruction of hydroxy derivatives synthesized from individual di-, tri-, tetra, and pentachlorobiphenyls as typical representatives of commercial mixtures of polychlorobiphenyls was studied by method of synchronous thermal analysis. A complete thermal decomposition of hydroxy derivatives was established, which is characterized by absence of evaporation process and lower energy consumption (by 50–70°C) compared to thermolysis of technical mixtures of polychlorobiphenyls and mixtures of their methoxy and hydroxy derivatives, respectively.

Keywords: polychlorobiphenyls, hydroxy derivatives, thermal destruction