

УДК 547.621

## НЕКАТАЛИЗИРУЕМОЕ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЕ ДИХЛОРБИФЕНИЛОВ

© 2019 г. Т. И. Горбунова\*, М. Г. Первова, В. И. Салоутин, О. Н. Чупахин

ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН»,  
620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая 22/20  
\*e-mail: gorbunova@ios.uran.ru

Поступила в редакцию 16 января 2019 г.  
После доработки 4 марта 2019 г.  
Принята к публикации 15 марта 2019 г.

Моно-, ди- и трихлорбифенилы во взаимодействиях со щелочью в среде 2-аминоэтанола проявляют различную реакционную способность: 3-хлорбифенил остается неизменным, 2,4,5-, 2,5,4'-трихлорбифенилы превращаются в гидроксипроизводные с исчерпывающей конверсией, а 3,4-дихлорбифенил и смесь 2,4'-, 3,4'-, 4,4'-дихлорбифенилов, кроме гидроксисоединений, образуют хлорбифенилы.

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

**DOI:** 10.1134/S0514749219070127

Развиваемый в последние годы междисциплинарный подход к уничтожению полихлорированных бифенилов (ПХБ) заключается в первоначальной химической функционализации исходных соединений и в последующей исчерпывающей минерализации новых производных ПХБ под действием аэробных бактериальных штаммов [1, 2]. Одной из проблем микробиологической стадии является транспортирование производных ПХБ в водные среды обитания бактерий. Поскольку конгенеры ПХБ являются гидрофобными, первая стадия междисциплинарного подхода направлена на синтез гидрофильных соединений. Безусловно, введение в конгенеры ПХБ гидроксильных групп способствует повышению гидрофильных свойств синтезированных производных. Проведение стандартного гидролиза конгенеров ПХБ (КОН, ДМСО, Н<sub>2</sub>О) не дает исчерпывающей конверсии [3], что приводит к снижению гидрофильных свойств продуктов реакции.

Целью настоящей работы является исследование реакции нуклеофильного замещения атомов хлора в моно-, ди- и трихлорбифенилах под действием щелочи в среде 2-аминоэтанола.

В качестве исходных объектов по реакции Гомберга-Бахмана-Хея из соответствующих полихлорбензолов и полихлоранилинов в присутствии *изо*-амилнитрита [4] были синтезированы 3-

хлорбифенил (ПХБ 2) **1a**, 3,4-дихлорбифенил (ПХБ 12) **1b**, 2,4,5-трихлорбифенил (ПХБ 29) **1c**, 2,5,4'-трихлорбифенил (ПХБ 31) **1d** и смесь 2,4'-, 3,4'-, 4,4'-дихлорбифенилов (ПХБ 8, ПХБ 13, ПХБ 15) **1e–g** соответственно. Взаимодействия всех конгенеров **1a–g** с КОН в среде 2-аминоэтанола (2-АЭ) осуществлялись в одинаковых условиях: мольное соотношение ПХБ:КОН:2-АЭ равно 1:6:40, при температуре кипения реакционной массы (~170°C), 17 ч. Затем все реакционные массы обрабатывали HCl<sub>разб</sub> до pH ниже 7, далее проводили экстракцию толуолом и методом ГХ-МС исследовали составы синтезированных продуктов (схема 1). Количественная оценка содержания соединений в результирующих смесях осуществлена по методу внутренней нормализации по площадям пиков на хроматограммах и представлена в таблице.

По результатам анализа продуктов взаимодействия соединения **1a** с КОН в среде 2-АЭ установлено, что данный конгенер в условиях реакции обладает низкой реакционной способностью и не образует ни одного нового производного. В отличие от **1a** трихлорированные конгенеры **1c** и **1d** в тех же условиях трансформировались полностью: из **1c** образовались гидроксидихлорбифенилы **2b** в виде трех изомеров, а из **1d** – также соединения **2b** в виде четырех изомеров и два изомера дигидроксихлорбифенилов **3**.



сравнительно больших количествах зарегистрированы также хлорбифенилы **4**. В масс-спектрах гидроксихлорбифенилов **2a**, образовавшихся из **1b** и **1e–g**, базовыми являлись пики с  $m/z$  204  $[M]^{++}$ , при распаде которых регистрировались пики ионов с  $m/z$  168  $[M - HCl]^{++}$ ,  $m/z$  141  $[M - Cl - CO]^+$  с интенсивностями 5–10%. Общий вид масс-спектров соединений **2a** совпадал с масс-спектрами подобных соединений из базы NIST2014.

По сути, монохлорированные конгенеры **4** являются результатом некатализируемого гидродехлорирования исходных соединений **1b** и смеси **1e–g**. В качестве соединений **4** и из конгенера **1b**, и из смеси **1e–g**, согласно результатам анализа конгенера **1a** и на основании порядка элюирования хлорбифенилов [6], получены соединения **1a** (ПХБ 2) и 4-хлорбифенил (ПХБ 3), что подтверждает низкую реакционную способность соединения **1e** (ПХБ 8).

Как правило, гидродехлорирование хлораренов с высокой конверсией протекает в присутствии металлических катализаторов, среди которых наиболее эффективными являются палладиевые [7–9]. При этом источник водорода для восстановительного дегалогенирования может находиться как во внешней среде (баллон, генератор), так и в зоне реакции, образуя водород *in situ*. Внутренними источниками водорода могут быть органические соединения различных классов: алканы, спирты, гидразины и др. Некатализируемое гидродехлорирование хлораренов в присутствии внутренних источников водорода требует жестких условий, например, суперкритических [10].

Каталитическое гидродехлорирование хлораренов в присутствии щелочи в среде *i*-PrOH изучено достаточно подробно [11–14]. В качестве хлорароматических соединений использовались полихлорбензолы, ПХБ, полихлорированные дибензодоксины и дибензофураны. Установлено, что в процессе гидродехлорирования хлораренов в присутствии катализаторов Pd/C, Rh/C или Rh-Pt/C источником водорода, точнее H<sup>+</sup>, являются α-атомы водорода в *i*-PrOH. Эти выводы подтверждаются использованием в реакции восстановительного дехлорирования дейтеромеченных спиртов [12]. Первоначально молекула спирта за счет неподеленных пар атома кислорода гидроксильной группы координируется на поверхности твердого катализатора, что сопровождается увеличением подвижности α-атомов водорода в *i*-PrOH и

усилением их межмолекулярных связей с атомами хлора в хлораренах. Далее за счет разрыва связей C<sub>аром</sub>-Cl в хлорарене и C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H в спирте следует обмен образовавшихся ионов Cl<sup>-</sup> на ионы H<sup>-</sup>.

Результаты по гидродехлорированию **1b** и смеси **1e–g**, полученные в настоящем исследовании, не предполагают использования катализатора, с которым мог бы координироваться 2-АЭ как единственный источник водорода для гидродехлорирования. Отметим, что примененные реакционные условия не предполагают образования 2-аминоэтоксиды калия. Алкоксиды щелочных металлов на основе полиалканоламинов обычно получают из металлоорганических соединений Li, Na или K при пониженной температуре в инертной сухой атмосфере [15]. Протекание S<sub>N</sub>Ar предполагает выброс Cl<sup>-</sup> (*инсо*-, *кине*-) или H<sup>+</sup> (*кине*-) из хлорароматического субстрата. Свободные ионы Cl<sup>-</sup> в условиях реакции могут быть нейтрализованы KOH с образованием KCl или ионами H<sup>+</sup> с образованием HCl. Вероятно, что образовавшийся *in situ* HCl является кватернизирующим агентом для 2-АЭ, который частично переходит в четвертичную аммониевую соль формулы  $[HO(CH_2)_2NH_3]^+ Cl^-$ , что кардинальным образом изменяет распределение электронной плотности в соли по сравнению с 2-АЭ. Дипольный момент 2-АЭ составляет 2.30 D [16], при этом концевые гетероатомы в нем (N и O) обладают парами неподеленных электронов. Вероятно, что при образовании соли ее полярность усиливается по сравнению с 2-АЭ, так как плотность заряда на атоме кислорода становится выше. Возможно, что именно это обстоятельство способствует большей лабильности α-атомов водорода соли, которые координируют с **1b** и компонентами смеси **1e–g**, и последующая схема гидродехлорирования конгенеров становится релевантной данным из работ [11–14].

Таким образом, установлено, что взаимодействия некоторых дихлорбифенилов со щелочью в среде 2-АЭ, кроме реакций по механизму S<sub>N</sub>Ar, приводят к протеканию гидродехлорирования. Зарегистрированные факты требуют дополнительных исследований.

В работе 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 в режиме электронной ионизации (70 эВ) в диапазоне масс 20–1000 Да.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» (ЦКП «САОС»).

## ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках проекта государственного задания № 075-00578-19-00.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Egorova D.O., Gorbunova T.I., Pervova M.G., Demakov V.A. *Appl. Biochem. Microbiol.* **2014**, *50*, 722. doi 10.1134/S0003683814070023
- Горбунова Т.И., Первова М.Г., Панюкова А.А., Егорова Д.О., Салоутин В.И., Демаков В.А., Чупахин О.Н. *Докл АН.* **2014**, *454*, 411. [Gorbunova T.I., Pervova M.G., Panukova A.A., Egorova D.O., Saloutin V.I., Demakov V.A., Chupakhin O.N. *Dokl. Chem.* **2014**, *454*, 19.] doi 10.1134/S0012500814020025
- Забелина О.Н., Кириченко В.Е., Первова М.Г., Ятлук Ю.Г., Салоутин В.И. *Аналитика и контроль.* **2006**, *10*, 32.
- Mullin M.D., Pochini C.M., McGrindle M.R., Romkes M., Safe S.H., Safe L.M. *Environ. Sci. Technol.* **1984**, *18*, 468. doi 0013-936X/84/0918-0476\$01.50/0
- Хайбулова Т.Ш., Боярская И.А., Полукеев В.А., Боярский В.П. *ЖОХ.* **2016**, *86*, 1670 [Khaibulova T.Sh., Boyarskaya I.A., Polukeev V.A., Boyarskii V.P. *Russ. J. Gen. Chem.* **2016**, *86*, 2318]. doi 10.1134/S1070363216100121
- Mydlova-Memersheimerova J., Tienpont B., David F., Krupcik J., Sandra P. *J. Chromatogr. A.* **2009**, *1216*, 6043. doi10.1016/j.chroma.2009.06.049
- Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А. *Усп. хим.* **1998**, *67*, 788. [Zanaveskin L.N., Averyanov V.A. *Russ. Chem. Rev.* **1998**, *67*, 713.] doi 10.1070/RC1998v067n08ABEH000412
- Горбунова Т.И., Салоутин В.И., Чупахин О.Н. *Усп. хим.* **2010**, *79*, 565. [Gorbunova T.I., Saloutin V.I., Chupakhin O.N. *Russ. Chem. Rev.* **2010**, *79*, 511.] doi 10.1070/RC2010v079n06ABEH004047
- Wu B.-Z., Chen H.-Y., Wang S.-J., Wai C.-M., Liao W., Chiu K.-H. *Chemosphere.* **2012**, *88*, 757. doi 10.1016/j.chemosphere.2012.03.056
- Sun Z., Takahashi F., Odaka Y., Fukushi K., Oshima Y., Yamamoto K. *Chemosphere.* **2007**, *66*, 151. doi 10.1016/j.chemosphere.2006.04.038
- Ukisu Y., Iimura S.A., Uchida R., *Chemosphere.* **1996**, *33*, 1523. doi S0045-6535(96)00290-1
- Ukisu Y., Miyadera T. *J. Mol. Catal. A.* **1997**, *125*, 135. doi S1381-1169(97)00092-7
- Ukisu Y., Miyadera T. *Chemosphere.* **2002**, *46*, 507. doi S0045-6535(01)00170-9
- Ukisu Y., Miyadera T. *Appl. Catal. A.* **2004**, *271*, 165. doi 10.1016/j.apcata.2004.02.056
- Kumamoto T., Aoki S., Nakajima M., Koga K. *Tetrahedron: Asymmetry.* **1994**, *5*, 1431. doi 0957-4166(94)00199-5
- Sengwa R.J., Khatri V., Sankhla S. *Fluid Phase Equilib.* **2008**, *266*, 54. doi 10.1016/j.fluid.2008.01.024

## Non-Catalyzed Hydrodechlorination of Dichlorobiphenyls

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

*I.Ya. Postovskii Institute of Organic Synthesis, UB, RAS,  
620990, Russia, Ekaterinburg, ul. S. Kovalevskoy/Akademicheskaya 22/20  
\*e-mail: gorbunova@ios.uran.ru*

Received January 16, 2019; revised March 4, 2019; accepted March 15, 2019

Mono-, di- and trichlorobiphenyls in interactions with alkali in 2-aminoethanol medium exhibit different reactivity: the 3-chlorobiphenyl remains unchanged, the 2,4,5-, 2,5,4'-trichlorobiphenyls form hydroxyl derivatives with complete conversion and the 3,4-dichlorobiphenyl and mixture of the 2,4'-, 3,4'-, 4,4'-dichlorobiphenyls form chlorobiphenyls in addition to hydroxyl compounds.

**Keywords:** polychlorobiphenyls, congeners, nucleophilic substitution, hydrodechlorination, hydroxyl derivatives