

РЕАГЕНТНАЯ ПРЕДПОДГОТОВКА ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ К УНИЧТОЖЕНИЮ

© Т. И. Горбунова, М. Г. Первова, В. И. Салоутин, О. Н. Чупахин

Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: gorbunova@ios.uran.ru

Поступила в Редакцию 21 декабря 2018 г.

После доработки 26 февраля 2019 г.

Принята к публикации 7 марта 2019 г.

Изучены особенности взаимодействий коммерческих смесей полихлорбифенилов со щелочью в среде полиалканоламинов. Показано, что основными продуктами взаимодействий являются гидрофильные смеси гидроксипроизводных полихлорбифенилов. Наивысшая конверсия коммерческих смесей полихлорбифенилов зарегистрирована при использовании 2-аминоэтанола. Выявлена возможность использования данного типа взаимодействия полихлорбифенилов как стадии подготовки техногенных отходов к микробиологической деструкции.

Ключевые слова: полихлорбифенилы; полиалканоламины; гидроксипроизводные; гидрофильные продукты

DOI: 10.1134/S004446181907017X

Полихлорбифенилы (ПХБ) как одни из самых масштабных и опасных стойких органических загрязнителей (СОЗ) подлежат уничтожению до 2028 г. согласно Стокгольмской конвенции (2001 г.). Российская Федерация ратифицировала данный документ в 2011 г., но поиски оптимального метода уничтожения ПХБ до сих пор продолжаются. Наиболее эффективным является сжигание ПХБ в жестких условиях с соблюдением правила «трех Т» [температура в зоне пиролиза ~2000–3000°C (temperature), время сжигания 2–3 с (time), высокая турбулентность (turbulence)] [1], однако в России необходимое оборудование для пиролитического способа уничтожения ПХБ сегодня отсутствует. Альтернативным методом уничтожения СОЗ хлорароматической природы является двустадийная схема, приводящая к полной минерализации исходных продуктов. На первой стадии реализуется химическая функционализация ПХБ, на второй — микробиологическая деструкция новых производных ПХБ под действием бактериальных штаммов до про-

дуктов основного обмена клетки [2, 3]. Основной целью химической функционализации ПХБ является перевод гидрофобных хлораренов в более гидрофильные продукты, что обеспечивает наибольшую эффективность деградационной деятельности микроорганизмов, обитающих в водных средах. Очевидно, что замена атомов хлора в структурах ПХБ на НО-группы будет способствовать повышению гидрофильных свойств новых производных.

Целью настоящей работы являлось исследование взаимодействия технических полихлорбифенилов со щелочью в среде полиалканоламинов как метода реагентной предподготовки этих СОЗ для микробиологической деструкции.

Экспериментальная часть

В качестве исходных объектов в настоящей работе использовали технические смеси полихлорбифенилов марок «Совол» (ОСТ 6-01-24–75)

и Трихлорбифенил» (ОСТ 6-01-24-85), первая из которых содержит 35 конгенеров [4], вторая — 41 [5]. Для проведения взаимодействия ПХБ с КОН (х.ч., Россия) в качестве растворителей применяли следующие полиалканол амины производства компании Alfa Aesar: 2-аминоэтанол, диэтанол амин (ДЭА), триэтанол амин (ТЭА), 2-(N,N-диметиламино)этанол (ДМАЭ), 3-(N,N-диметиламино)-1-пропанол (ДМАП) и N-метилдиэтанол амин (МДЭА).

Типовая методика взаимодействия технических смесей ПХБ с полиалканол аминами. В колбу, снабженную капельной воронкой, водным холодильником, механической мешалкой и помещенную в сплав Вуда (~120°C), вносили 3.36 г (0.06 моль) КОН и 0.12 моль полиалканол амина. Перемешивали до полного исчезновения частиц КОН, поднимали температуру сплава Вуда до 170°C и в течение 5 мин прикапывали 0.01 моль смеси «Совол» или «Трихлорбифенил», перемешивали 13 ч при той же температуре. По окончании реакцию массу охлаждали, вносили HCl_{разб} до pH ≈ 1–2 и экстрагировали толуолом (2 × 20 мл). Экстракты объединяли, сушили над CaCl₂ и анализировали.

В случае использования 2-(N,N-диметиламино)этанола и 3-(N,N-диметиламино)-1-пропанола сплав Вуда нагревали до температуры кипения реакционной массы.

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

Для идентификации синтезированных соединений 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 (ГХ/МС). Масс-спектры регистрировали в условиях ионизации электронами (ИЭ, энергия ионизации 70 эВ) при сканировании в интервале 20–1000 Да со скоростью 1.5 спектра/с. Температура колонки — начальная 40°C (изотерма 3 мин), программирование 10 град·мин⁻¹ до 280°C (изотерма

40 мин), температура испарителя — 250°C, переходной камеры — 280°C, масс-спектрометрического источника — 230°C, квадруполь — 250°C. Газ-носитель — гелий, деление потока 1:50 расход через колонку 1.0 мл·мин⁻¹.

Идентификация синтезированных производных ПХБ осуществлялась с привлечением базы данных NIST2014 (National Institute of Standards and Technology, версия 2014 г.). Значения прямого и обратного индексов сходимости для идентифицированных соединений были не ниже 960.

Обсуждение результатов

Взаимодействие хлораренов со щелочами протекает по механизму нуклеофильного замещения (S_N) атомов хлора на НО-группы, которые потенциально способствуют повышению гидрофильных свойств новых производных по сравнению с исходными продуктами. В то же время известно, что в результате гидролиза конгенеров ПХБ, составляющих коммерческую смесь «Совол», в водном диметилсульфоксиде в присутствии КОН образуется смесь моно- (84%) и дигидроксиполихлорбифенилов (<1%) [6], а некоторые три- (<1%) и тетрахлорбифенилы (15%) в условиях гидролиза остаются неизменными. Оставшиеся в сравнительно высоких количествах конгенеры ПХБ (~16%), обладающие низкой реакционной способностью [7, 8], препятствуют гидрофилизации всей смеси продуктов гидролиза, что и способствует поиску альтернативного процесса введения НО-групп в структуру ПХБ.

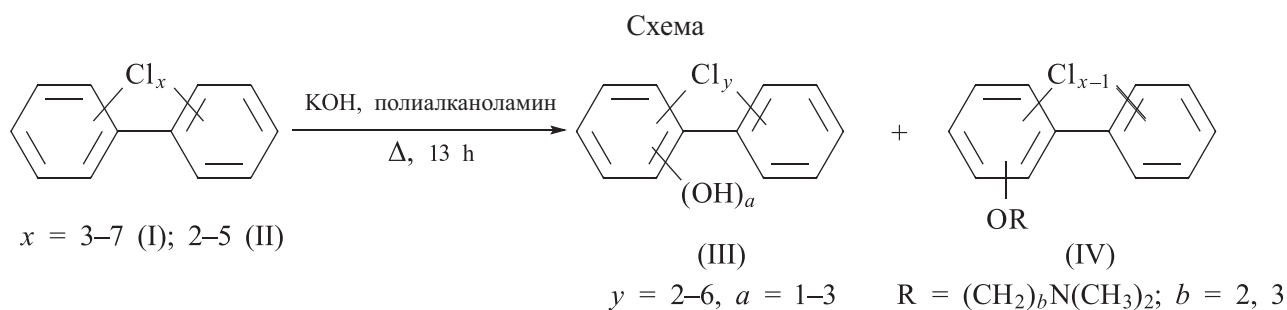
По официальным данным сегодня на территории Российской Федерации размещено около 35 тыс. т технических смесей ПХБ марок «Совол», «Совтол» и «Трихлорбифенил» [9]. Смесь «Совтол» является полным аналогом продукта «Совол» с добавлением в нее смеси 1,2,3- и 1,2,4-трихлорбензолов, поэтому в настоящей работе в качестве исходных соединений использованы только смеси ПХБ «Совол» (I) и «Трихлорбифенил» (II). Применение в качестве растворителей реагентов класса полиалканол аминов обосновывается известными данными: в результате взаимодействия смеси «Совол» (I) с КОН в среде 2-аминоэтанола (2-АЭ) при 170°C в течение 13 ч (мольное соотношение ПХБ:КОН:2-АЭ = 1:6:8) получены моно- (64%), ди- (29%) и тригидроксипроизводные (<3%) с конверсией исходных соединений 96% [10]. В настоящей работе список используемых полиалканол аминов расширен с добавлением в него диэтанол амина, триэтанол амина, 2-(N,N-диметиламино)этанола, 3-(N,N-диметиламино)-1-пропанола и

N-метилдиэтанолamina. Взаимодействие смесей ПХБ (I) и (II) в среде 2-АЭ, ДЭА ($T_{\text{кип}} = 270^{\circ}\text{C}$), ТЭА ($T_{\text{кип}} = 360^{\circ}\text{C}$) и МДЭА ($T_{\text{кип}} = 247^{\circ}\text{C}$) осуществлено в условиях, аналогичных для 2-АЭ [10], при мольном соотношении реагентов ПХБ:КОН:полиалканолaмин, равном 1:6:12. Количества растворителей увеличены для повышения растворимости КОН в полиалканолaминах. При использовании ДМАЭ ($T_{\text{кип}} = 134^{\circ}\text{C}$) и ДМАП ($T_{\text{кип}} = 162\text{--}164^{\circ}\text{C}$) взаимодействие смесей ПХБ (I) и (II) реализовано при температуре кипения реакционной массы.

По окончании взаимодействия во всех случаях были выделены смеси производных ПХБ, каждая из которых содержит несколько десятков индивидуальных соединений. Для качественного и полуконтрольного контроля проводили анализ синтезированных производных в условиях ГХ-ПИД и ГХ/МС. Погрешность определения количества и видов различных производных ПХБ формировалась как за счет различий отклика ПИД к компонентам начальных и конечных продуктов, так и вследствие возможных совпадений времени удерживания некоторых производных при элюировании на ГХ колонке. Регистрация хроматограмм в аналогичных условиях хроматографирования позволяла проводить соотнесение данных анализа в условиях ГХ/МС и ГХ-ПИД. При анализе сравнивали хроматограммы исходных смесей ПХБ (I), (II) и продуктов реакций. По снижению интегральных значений площадей или исчезновению хроматографических пиков конгенов ПХБ, входя-

щих в состав исходных смесей ПХБ (I) [4] и (II) [5], судили об их вступлении во взаимодействие. Вновь появляющиеся хроматографические пики относили к продуктам реакций. Для подтверждения образования производных ПХБ регистрировали их масс-спектры ИЭ, а их интерпретацию использовали для приписания строения молекулярных ионов. Относительную количественную оценку содержания в продуктах взаимодействия непрореагировавших конгенов ПХБ и образованных новых производных ПХБ проводили методом внутренней нормализации по площадям пиков на хроматограммах, зарегистрированных в условиях ГХ-ПИД. Полученная с помощью ГХ/МС информация позволяет оценить количество атомов хлора и других заместителей, находящихся в структуре каждого продукта реакции. В отсутствие стандартных образцов для каждого синтезированного соединения зарегистрированные для производных ПХБ масс-спектры не дают возможности установить точные положения заместителей, размещенных в бифенильной структуре.

Согласно данным ГХ-ПИД и ГХ/МС основными продуктами взаимодействия смесей «Совол» (I) и «Трихлорбифенил» (II) с КОН в среде указанных полиалканолaминов являются гидроксипроизводные ПХБ (см. схему). Все химические реакции выполнены по 3 раза. В таблице представлены усредненные данные о количественном содержании всех зарегистрированных продуктов, среднее квадратическое отклонение не превышает 3%.



Для всех продуктов (III) и (IV), находящихся в составах выделенных после взаимодействия смесей ПХБ (I) и «Трихлорбифенил» (II) с КОН в среде полиалканолaминов, зарегистрированы масс-спектры электронной ионизации. Набор характеристических пиков ионов в масс-спектрах гидроксипроизводных ПХБ (III) полностью соответствует данным, приведенным в [11], и масс-спектрам подобных соединений, представленных в базе данных NIST2014. Для масс-спектров алкоксипроизводных ПХБ (IV), образующихся только при взаимодействии в среде

ДМАЭ или ДМАП и не описанных ранее, характерно наличие пиков молекулярных ионов с m/z 377 или 391 соответственно с относительной интенсивностью менее 1%. Состав кластеров в пиках молекулярных ионов продуктов (IV) соответствует наличию четырех атомов хлора в структуре производных. При фрагментации молекулярного иона регистрируются пики ионов $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, $[\text{M}-\text{Cl}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$, $[\text{M}-\text{Cl}-(\text{CH}_2)_b\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$ ($b = 2, 3$). Базовым является пик иона с m/z 58, соответствующий иону $[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$ (рис. 1, 2).

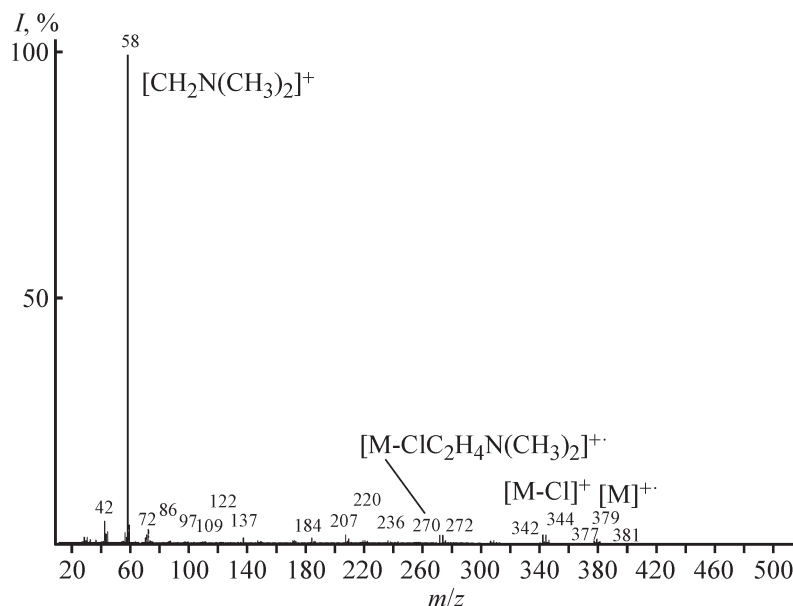


Рис. 1. Масс-спектр в условиях электронной ионизации (70 эВ) производного $C_{12}H_5Cl_4-O(CH_2)_2N(CH_3)_2$ (IV).

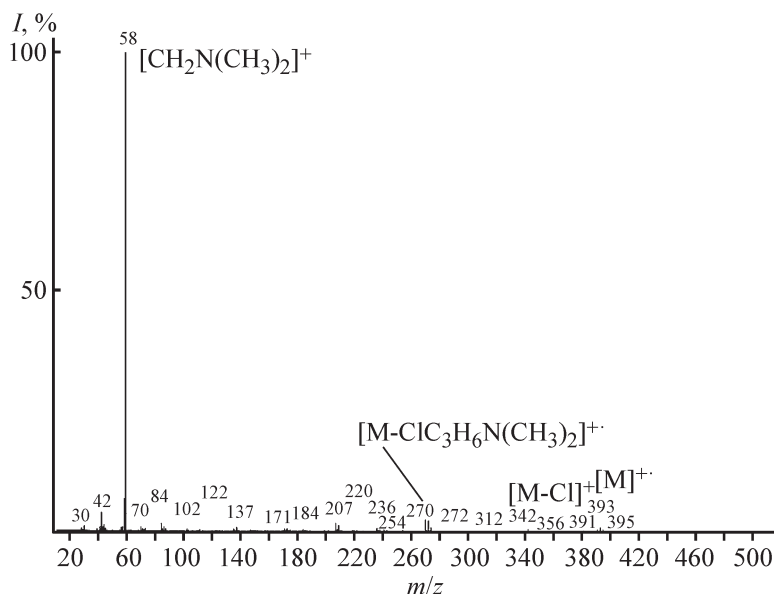


Рис. 2. Масс-спектр в условиях электронной ионизации (70 эВ) производного $C_{12}H_5Cl_4-O(CH_2)_3N(CH_3)_2$ (IV).

Во всех взаимодействиях смесь ПХБ (II), состоящая из ди-÷пентахлорбифенилов с преимущественным содержанием трихлорбифенилов [5], проявляет более низкую конверсию по сравнению со смесью (I), в которую основной вклад вносят пентахлорбифенилы [4]. Наивысшая конверсия для обеих смесей (I) и (II) зарегистрирована при использовании в качестве растворителя 2-АЭ, низшая — при использовании ДМАЭ и ДМАП, несмотря на то что эти алканол амины обладают практически равной основностью: для 2-АЭ показатель pK_a равен 9.50 [12]/9.56 [13], для ДМАЭ — pK_a 9.23 [13], для ДМАП — pK_a 9.56 [13].

В то же время ДЭА (pK_a 8.50 [13]/8.83 [14]) является более основным, чем ТЭА (pK_a 7.82 [13] / 7.87 [14]), а конверсия смеси ПХБ (I) при использовании этих полиалканол аминов практически одинаковая. При меньшей основности ТЭА по сравнению с ДЭА конверсия смеси ПХБ (II) в присутствии ТЭА значительно выше. Основность МДЭА (pK_a 8.74 [13]) приближена к показателю pK_a для ДЭА. Результаты конверсии смесей (I) и (II) при использовании этих полиалканол аминов практически равнозначны.

Отметим, что примененные реакционные условия не предполагают образования алкоксидов калия из

Результаты сравнительного полуколичественного анализа продуктов взаимодействия смесей ПХБ (I) и (II) с КОН в среде полиалканоломинов*

Продукт реакции	Относительное содержание продуктов реакции с использованием соответствующего полиалканоломина для (I) / для (II), %					
	2-АЭ	ДЭА	ТЭА	ДМАЭ	ДМАП	МДЭА
(III): $y = 2, a = 1$	—/46	—/4	—/22	—/—	—/—	—/1
(III): $y = 3, a = 1$	17/16	5/9	7/20	1/—	1/1	8/9
(III): $y = 4, a = 1$	46/<1	57/1	60/1	45/—	46/<1	64/1
(III): $y = 5, a = 1$	1/—	12/—	11/—	3/—	3/—	6/—
(III): $y = 6, a = 1$	—/—	1/—	—/—	—/—	—/—	—/—
(III): $y = 2, a = 2$	—/1	—/—	—/<1	—/—	—/—	—/—
(III): $y = 3, a = 2$	14/<1	1/—	2/<1	—/—	—/—	1/—
(III): $y = 4, a = 2$	15/—	9/—	7/—	—/—	<1/—	10/—
(III): $y = 3, a = 3$	3/—	—/—	—/—	—/—	—/—	—/—
(IV): $x = 5$	—/—	—/—	—/—	11/—	3/—	—/—
Конверсия для (I) / для (II), %	96/64	85/14	87/44	60/0	53/1	89/11

* Данные представлены в соответствии со схемой.

соответствующих полиалканоломинов. Алкоксиды щелочных металлов на основе полиалканоломинов обычно получают из металлоорганических соединений Li, Na или K при пониженной температуре в инертной сухой атмосфере [15]. В то же время алкоксиды *d*-, *f*- и *p*-элементов металлов на основе полиалканоломинов синтезируют взаимодействием алколюлятов или солей металлов с полиалканоломинами в рамках обменной реакции, и на результат этого взаимодействия значительное влияние оказывает как координационное число металла, так и дентатность используемого лиганда-полиалканоломина [16, 17]. Но наиболее значимыми параметрами образования алкоксидов на основе нещелочных металлов и полиалканоломинов являются межмолекулярные взаимодействия реагентов, что приводит к получению широкого разнообразия топологически интересных молекул [18].

Полученные нами данные являются противоречивыми. С одной стороны, очевидно, что в условиях реакции алколюляты калия на основе полиалканоломинов не образуются, и продуктами взаимодействий смесей ПХБ (I) и (II) преимущественно являются гидроксипроизводные как результат нуклеофильного замещения атомов хлора на НО-группы. С другой стороны, при использовании в качестве растворителей полиалканоломинов с одинаковой основностью

конверсия исходных продуктов (I) и (II) является различной. По аналогии с обсуждением в работе [18] одним из объяснений этих фактов может быть специфическое межмолекулярное взаимодействие, возникающее между молекулами растворителей и хлораренами, но имеющийся экспериментальный материал не дает возможности точно определить причины выявленных несоответствий и требует серьезного развития с использованием индивидуальных конгенеров ПХБ и, возможно, модельных соединений — полихлорбензолов.

Выводы

В результате изучения взаимодействия технических смесей полихлорбифенилов марок «Совол» и «Трихлорбифенил» со щелочью в среде 2-аминоэтанола, диэтанолamina, триэтанолamina, 2-(N,N-диметиламино)этанола, 3-(N,N-диметиламино)-1-пропанола и N-метилдиэтанолamina обнаружено, что основными продуктами являются моно- и дигидроксипроизводные. При этом наивысшая конверсия смесей полихлорбифенилов достигается при использовании 2-аминоэтанола: для смеси «Совол» — 96%, для смеси «Трихлорбифенил» — 64%. Полученные продукты потенциально способствуют повышению гидрофильных свойств результирующих смесей, ко-

торые являются необходимыми для последующей бактериальной стадии уничтожения новых производных.

Благодарности

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

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-05016 мк).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Горбунова Татьяна Ивановна, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4288-1988>

Первова Марина Геннадьевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4620-5418>

Салоутин Виктор Иванович, д.х.н., чл.-корр. РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1976-7861>

Чупахин Олег Николаевич, д.х.н., академик РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1672-2476>

Список литературы

- [1] Занавескин Л. Н., Аверьянов В. А. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 8. С. 788–800 [Zanaveskin L. N., Averyanov V. A. // Russ. Chem. Rev. 1998. V. 67. N 8. P. 713–724].
- [2] Egorova D. O., Gorbunova T. I., Pervova M. G., Demakov V. A. // Appl. Biochem. Microbiol. 2014. V. 50. N 7. P. 722–729.
- [3] Горбунова Т. И., Первова М. Г., Панюкова А. А., Егорова Д. О., Салоутин В. И., Демаков В. А., Чупахин О. Н. // ДАН. 2014. Т. 454. № 4. С. 411–416 [Gorbunova T. I., Pervova M. G., Panukova A. A., Egorova D. O., Saloutin V. I., Demakov V. A., Chupakhin O. N. // Doklady Chem. 2014. V. 454. Part 2. P. 19–24].
- [4] Кириченко В. Е., Первова М. Г., Промышленникова Е. П., Пашкевич К. И. // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4. № 1. С. 41–44.
- [5] Первова М. Г., Плотникова К. А., Горбунова Т. И., Салоутин В. И., Чупахин О. Н. // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 8. С. 1374–1379 [Pervova M. G., Plotnikova K. A., Gorbunova T. I., Saloutin V. I., Chupakhin O. N. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. N 8. P. 1929–1933].
- [6] Забелина О. Н., Кириченко В. Е., Первова М. Г., Ятлук Ю. Г., Салоутин В. И. // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10. № 1. С. 32–38.
- [7] Горбунова Т. И., Субботина Ю. О., Салоутин В. И., Чупахин О. Н. // ЖОХ. 2014. Т. 84. № 3. С. 428–437 [Gorbunova T. I., Subbotina Yu. O., Saloutin V. I., Chupakhin O. N. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. N 3. P. 486–495].
- [8] Gorbunova T. I., Subbotina J. O., Saloutin V. I., Chupakhin O. N. // J. Hazard. Mater. 2014. V. 278. P. 491–499.
- [9] Треггер Ю. А. // Хим. журн. 2013. № 1. С. 30–34.
- [10] Майорова А. В., Куликова Т. В., Шуняев К. Ю., Горбунова Т. И., Первова М. Г., Плотникова К. А. // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 6. С. 761–769 [Maiorova A. V., Kulikova T. V., Shunyaev K. Yu., Gorbunova T. I., Pervova M. G., Plotnikova K. A. // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 6. P. 915–922].
- [11] Горбунова Т. И., Первова М. Г., Салоутин В. И., Чупахин О. Н. Химическая функционализация полихлорированных бифенилов: новые достижения. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2018. 728 с.
- [12] Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований / Пер. с англ. под ред. Б. А. По-рай-Кошица. М.: Химия, 1964. 133 с.
- [13] Rayer A. V., Sumon K. Z., Jaffari L., Henni A. // J. Chem. Eng. Data. 2014. V. 59. P. 3805–3813.
- [14] Joback K. G., Heberle J. R., Bhowan A. S. // Energy Proc. 2017. V. 114. P. 1689–1708.
- [15] Kumamoto T., Aoki S., Nakajima M., Koga K. // Tetrahedron: Asymmetry. 1994. V. 5. P. 1431–1432.
- [16] Singh A., Mehrotra R. C. // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. P. 101–118.
- [17] Brannon D. G., Morrison R. H., Hall J. L., Humphrey G. L., Zimmerman D. N. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1971. V. 33. P. 981–990.
- [18] Sharples J. W., Collison D. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 260. P. 1–20.