

УДК 547.621

## ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ В СРЕДЕ ПОЛИАЛКАНОЛАМИНОВ

© 2019 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, 620137 Россия*

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

Поступило в Редакцию 18 октября 2018 г.

После доработки 18 октября 2018 г.

Принято к печати 25 октября 2018 г.

Исследовано взаимодействие конгенов полихлорбифенилов с КОН в среде различных полиалканоломинов. Установлено преимущественное образование гидроксипроизводных в условиях термодинамического контроля. Конверсия конгенов полихлорбифенилов в реакции гидроксирования и количество введенных в их структуры гидроксигрупп зависят от основности используемого полиалканоломина.

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

**DOI:** 10.1134/S0044460X19040139

Одним из перспективных методов уничтожения полихлорбифенилов, относящихся к стойким органическим загрязнителям, является их микробиологическая деструкция под действием бактериальных штаммов [1, 2]. Эффективному и сравнительно быстрому биоразложению могут быть подвергнуты лишь низкохлорированные конгенеры полихлорбифенилов – моно- и дихлорбифенилы, а средне- и высокохлорированные конгенеры из-за высоких гидрофобных свойств недоступны для большинства бактериальных штаммов. Транспортировка конгенов полихлорбифенилов, содержащих более двух атомов хлора, в зону действия микроорганизмов может осуществляться либо с помощью поверхностно-активных веществ [3, 4], либо в виде функционализированных гидрофильных производных [5]. Использование поверхностно-активных веществ нежелательно, поскольку деградативный потенциал микроорганизмов, применяемых для биоразложения, будет расходоваться как на деструкцию полихлорбифенилов или их производных, так и на деградацию самих поверхностно-активных веществ [3, 4, 6]. Второй способ транспортировки является более перспективным, но требует предварительной стадии химической модификации конгенов полихлорбифенилов. Логичным решением модифика-

ции конгенов полихлорбифенилов с целью повышения их гидрофильных свойств является введение в молекулы хлорароматических соединений гидроксильных групп, способствующих увеличению растворимости новых гидроксипроизводных полихлорбифенилов в бактериальных средах. Примеры биодеструкции таких соединений обсуждались нами ранее [5, 6].

Целью настоящей работы является исследование взаимодействия конгенов полихлорбифенилов со щелочью в среде полиалканоломинов как реакции гидроксирования хлорароматических соединений. Реакционная способность полихлорбифенилов изучена на примере их технической смеси марки Совол, состоящей из полихлорбифенилов, содержащих от трех до семи атомов хлора [7].

Ранее было установлено, что гидролиз конгенов полихлорбифенилов из смеси Совол в водном ДМСО в присутствии КОН дает смесь моно- (84%) и дигидроксиполихлорбифенилов (<1%) [8]. Некоторые три- (<1%) и тетрахлорбифенилы (15%) в условиях гидролиза оставались неизменными. В то же время результаты термодинамического моделирования на примере взаимодействия смеси Совол с КОН в среде

Сведения о содержании продуктов взаимодействия смеси конгенов полихлорбифенилов Совол 1 с КОН в среде полиалканоломинов

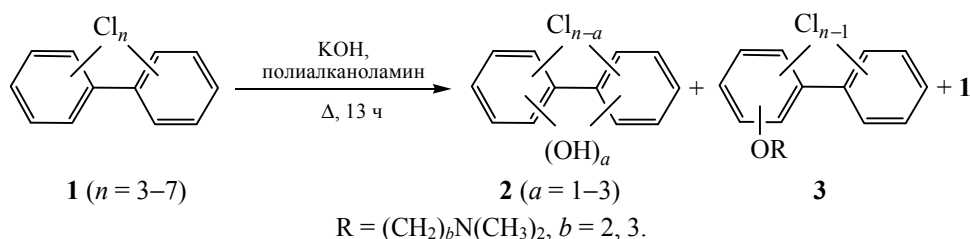
| Продукт                         | Содержание продуктов реакции, % |              |               |                                     |                                          |                             |
|---------------------------------|---------------------------------|--------------|---------------|-------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------|
|                                 | 2-аминоэтанол                   | диэтаноламин | триэтаноламин | 2-( <i>N,N</i> -диметиламино)этанол | 3-( <i>N,N</i> -диметиламино)-1-пропанол | <i>N</i> -метилдиэтаноламин |
| 1 ( <i>n</i> = 3)               | 0.8                             | 0.2          | 0.2           | 0.7                                 | 1.2                                      | 0.3                         |
| 1 ( <i>n</i> = 4)               | 3.4                             | 13.6         | 11.2          | 40.0                                | 45.3                                     | 10.5                        |
| 1 ( <i>n</i> = 5)               | —                               | 2.8          | 1.3           | 0.2                                 | 0.1                                      | 0.5                         |
| 1 ( <i>n</i> = 6)               | —                               | 0.2          | 0.1           | 0.1                                 | 0.1                                      | —                           |
| 2 ( <i>n</i> = 3, <i>a</i> = 1) | 16.8                            | 4.7          | 7.1           | 0.9                                 | 1.1                                      | 8.4                         |
| 2 ( <i>n</i> = 4, <i>a</i> = 1) | 46.4                            | 57.3         | 60.0          | 45.1                                | 46.0                                     | 64.0                        |
| 2 ( <i>n</i> = 5, <i>a</i> = 1) | 0.6                             | 11.7         | 10.6          | 2.6                                 | 3.1                                      | 5.9                         |
| 2 ( <i>n</i> = 6, <i>a</i> = 1) | —                               | 0.1          | —             | —                                   | —                                        | < 0.1                       |
| 2 ( <i>n</i> = 3, <i>a</i> = 2) | 14.4                            | 0.7          | 2.3           | —                                   | —                                        | 1.0                         |
| 2 ( <i>n</i> = 4, <i>a</i> = 2) | 14.6                            | 8.7          | 7.2           | —                                   | 0.2                                      | 9.5                         |
| 2 ( <i>n</i> = 5, <i>a</i> = 2) | —                               | —            | —             | —                                   | —                                        | < 0.1                       |
| 2 ( <i>n</i> = 3, <i>a</i> = 3) | < 3.0                           | —            | —             | —                                   | —                                        | —                           |
| 3 ( <i>n</i> = 4)               | —                               | —            | —             | 10.8                                | 2.9                                      | —                           |

2-аминоэтанола (1 атм, 170°C, 13 ч, полихлорбифенилы:КОН:2-аминоэтанол = 1:6:8) показали, что введение гидроксильных групп в молекулы полихлорбифенилов целесообразно осуществлять не посредством реакции гидролиза (с участием воды), а как обычное нуклеофильное замещение атомов хлора в конгенерах на гидроксигруппу под действием щелочи в среде растворителя с основными свойствами [9]. Экспериментально установлено, что в этих условиях конверсия смеси Совол достигает 96%, а продуктами взаимодействия являются моно- (64%), ди- (29%) и тригидроксипроизводные (<3%). Как и прежде [8], неизменными оставались некоторые три- (<1%) и тетрахлорбифенилы (3%). Отметим, что температура взаимодействия смеси Совол с КОН в среде 2-аминоэтанола практически совпадает с темпера-

турой кипения основного растворителя (171°C). Увеличение времени реакции до 16 ч не способствует повышению конверсии, оставляя ее на прежнем уровне (96%).

В настоящей работе исследовано взаимодействие смеси Совол 1 с КОН в среде различных полиалканоломинов: 2-аминоэтанола, диэтанол-амина, триэтанол-амина, 2-(*N,N*-диметиламино)-этанола, 3-(*N,N*-диметиламино)-1-пропанола и *N*-метилдиэтанол-амина (схема 1). Реакции в среде диэтанол-амина (т. кип. 270°C), триэтанол-амина (т. кип. 360°C) и *N*-метилдиэтанол-амина (т. кип. 247°C) осуществляли в условиях, аналогичных для 2-аминоэтанола (1 атм, 170°C, 13 ч) [9] при мольном соотношении реагентов полихлорбифенилы: КОН:полиалканол-амин = 1:6:12. Количества основ-

Схема 1.



ных растворителей увеличены для повышения растворимости КОН. При использовании 2-(*N,N*-диметиламино)этанола (т. кип. 134°C) и 3-(*N,N*-диметиламино)-1-пропанола (т. кип. 162–164°C) взаимодействие смеси Совол **1** с КОН проводили при температуре кипения реакционной массы (1 атм, 13 ч). Структура всех синтезированных соединений **2** и **3** установлена методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии.

Количественная оценка содержания соединений в полученных смесях осуществлена по методу внутренней нормализации по площадям пиков на хроматограммах и представлена в таблице.

В ряду 2-аминоэтанол–диэтаноламин–триэтанол-амин основность уменьшается, показатели  $pK_a$  составляют 9.50 [10] (9.56 [11]), 8.50 [11] (8.83 [12]), 7.82 [11] (7.87 [12]) соответственно. 2-(*N,N*-Диметиламино)этанол ( $pK_a = 9.23$  [11]) и 3-(*N,N*-диметиламино)-1-пропанол ( $pK_a = 9.56$  [11]) по своим основным свойствам близки к 2-амино-этанолу, а основность *N*-метилдиэтанол-амина ( $pK_a = 8.74$  [11]) близка к показателю  $pK_a$  для диэтанол-амина.

Различие в основных свойствах поли-алканол-аминов, использованных в качестве раство-рителей, логично отражается на реакционной способности конгенов полихлорбифенилов в реакции нуклеофильного замещения атома хлора на гидрокси-группу под действием КОН. В реакции смеси Совол **1** с КОН в среде 2-амино-этанола конверсия составила 96%, а применение диэтанол-амина и триэтанол-амина привело к близким показателям конверсии – 83 и 87% соответственно. Основными продуктами реакции являются моно- и дигидроксипроизводные поли-хлорбифенилов **2** (схема 1, см. таблицу). 2-Амино-этанол, обладая более высокой основностью, слабо сольватирует анион  $\text{HO}^-$ , что приводит к более эффективному протеканию реакции гидроксили-рования и отражается на составе продуктов:

тригидроксипроизводные **2** были идентифициро-ваны только при использовании 2-аминоэтанола.

В то же время в реакции смеси Совол **1** с КОН в среде 2-(*N,N*-диметиламино)этанола или 3-(*N,N*-диметиламино)-1-пропанола конверсия конгенов полихлорбифенилов составила лишь 59 и 53% соответственно. Основными продуктами были моно- и дигидроксипроизводные полихлорбифе-нилов **2**, а также алкоксипроизводные полихлорби-фенилов **3** (схема 1, см. таблицу). При исполь-зовании менее основного *N*-метилдиэтанол-амина конверсия достигла 89%, а в качестве продуктов зарегистрированы моно- и дигидроксипроизводные полихлорбифенилов **2**, продукты более глубокого гидроксилирования не обнаружены (см. таблицу).

Масс-спектры гидроксипроизводных полихлор-бифенилов **2** соответствуют полученным ранее [8]. Для масс-спектров алкоксипроизводных полихлор-бифенилов **3**, синтезированных только при использовании 2-(*N,N*-диметиламино)этанола или 3-(*N,N*-диметиламино)-1-пропанола, характерно наличие пиков молекулярных ионов с  $m/z$  377 или 391 соответственно с относительной интенсив-ностью 0.1 или 0.6%. Состав кластеров в пиках молекулярных ионов соответствует наличию четырех атомов хлора в структуре производных **3**. При фрагментации молекулярного иона сначала происходит отрыв атомов хлора  $[M - \text{Cl}]^+$ , затем отрыв  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -группы с регистрацией пиков ионов  $[M - \text{Cl} - \text{CH}_2]^+$ ,  $[M - \text{Cl} - \text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$ . Базовым является пик иона  $[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$  с  $m/z$  58.

Таким образом, для выбранных условий реакции снижение показателей конверсии поли-хлорбифенилов в реакциях с КОН в среде 2-аминоэтанола, диэтанол-амина или триэтанол-амина объясняется понижением основности растворителя. Использование *N*-метилзамещенных 2-(*N,N*-диметиламино)этанола, 3-(*N,N*-диметил-амино)-1-пропанола и *N*-метилдиэтанол-амина приводит к обратному результату: чем выше

основность растворителя, тем ниже конверсия исходных конгенов полихлорбифенилов.

Ранее было установлено, что взаимодействие смеси Совол 1 с 2-аминоэтанолом при 110–140°C в течение 6 ч при мольном соотношении полихлорбифенилы:KOH:2-аминоэтанол = 1:3:3 приводит к конверсии 40% и образованию продуктов моно- (40%) и диалкоксилирования (< 1%) исходных соединений, гидроксипроизводные полихлорбифенилов не обнаружены [13]. Используя данные исследований [9, 13], можно утверждать, что алкоксипроизводные полихлорбифенилов [13] являются кинетически контролируемыми продуктами, а гидроксипроизводные [9] образуются в результате термодинамического контроля.

В работах [14, 15] показано, что взаимодействие смеси Совол 1 с 2,2-диметил-1,3-пропандиолом (неопентилгликолем) в присутствии NaOH включает серию последовательных реакций, протекающих с разными скоростями и дающих различные наборы продуктов в зависимости от структуры исходного конгенера полихлорбифенилов. Сначала образуются только алкоксипроизводные, которые далее частично превращаются в соединения, содержащие гидроксигруппы. Эти выводы согласуются с результатами работ [16, 17].

Аналогичный вывод можно сделать и в случае использования 2-(*N,N*-диметиламино)этанола и 3-(*N,N*-диметиламино)-1-пропанола: при проведении реакции смеси Совол 1 с KOH в среде этих алканол аминов, обладающих сравнительно низкой температурой кипения, при атмосферном давлении первоначально, по-видимому, образуются алкоксипроизводные полихлорбифенилов 3, часть которых превращается в термодинамически более стабильные гидроксипроизводные 2. Вероятно, для алкоксипроизводных полихлорбифенилов 3, обнаруженных по окончании реакции смеси Совол 1 с KOH в среде 2-(*N,N*-диметиламино)этанола или 3-(*N,N*-диметиламино)-1-пропанола, энергетический барьер превращения в гидроксипроизводные 2 достаточно велик и в условиях реакции является непреодолимым. Возможным вариантом смещения равновесия данных процессов в сторону образования только гидроксипроизводных полихлорбифенилов 2 является проведение реакции при повышенном давлении, но в случае конгенов полихлорбифенилов это нежелательно в связи с высокой вероятностью образования еще более токсичных полихлордифензофуранов и -диоксинов [18].

Таким образом, применение полиалканол аминов в качестве растворителей в реакциях конгенов полихлорбифенилов с KOH приводит к преимущественному образованию целевых гидроксипроизводных 2. При проведении реакции при 170°C в течение 13 ч при атмосферном давлении с применением 2-аминоэтанола, диэтанол амина, триэтанол амина и *N*-метилдиэтанол амина образуются только гидроксипроизводные полихлорбифенилов 2 как продукты термодинамического контроля, а конверсия исходной смеси полихлорбифенилов зависит от основности растворителя: чем выше основность, тем выше конверсия. Использование в процессах нуклеофильного замещения атомов хлора в полихлорбифенилах на гидроксигруппу под действием KOH более низкокипящих 2-(*N,N*-диметиламино)этанола и 3-(*N,N*-диметиламино)-1-пропанола приводит к получению смеси гидрокси- (2) и алкоксипроизводных (3) полихлорбифенилов как кинетически контролируемых продуктов.

Представленные методики гидроксирования конгенов полихлорбифенилов могут служить стадией химической предподготовки стабильных хлорароматических органических загрязнителей для последующего уничтожения синтезированных производных под действием бактериальных штаммов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Идентификацию и анализ состава продуктов осуществляли посредством газового хромато-масс-спектрометра Agilent GC 7890A MS 5975C Inert XL EI/CI (США) с кварцевой капиллярной колонкой HP-5MS (полидиметилсилоксан, 5 мас% фенильных групп) длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, толщиной пленки 0.25 мкм и квадрупольным масс-спектрометрическим детектором. Температура колонки: начальная – 40°C (выдержка 3 мин), программирование со скоростью 10 град/мин до 290°C (выдержка 30 мин), температура испарителя – 250°C, температура источника – 230°C, квадруполь – 150°C, переходной камеры – 280°C, газ-носитель – гелий, 1.0 мл/мин. Сканирование в режиме электронной ионизации 70 эВ по полному ионному току (TIC) в диапазоне масс 20–1000 Да.

**Общая методика проведения реакции смеси Совол с полиалканол аминами.** Смесь 3.36 г (0.06 моль) KOH и 0.12 моля полиалканол амина перемешивали до полного растворения KOH, затем поднимали температуру бани (сплав Вуда) до 170°C

и в течение 5 мин прибавляли по каплям 3.27 г (0.01 моль) смеси Совол 1. Полученную смесь перемешивали 13 ч при той же температуре. По окончании реакцию массу охлаждали, прибавляли разб. HCl до pH = 1–2 и экстрагировали толуолом (2×20 мл). Экстракты объединяли, сушили CaCl<sub>2</sub> 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.

### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки в рамках выполнения государственного задания (№ 075-00578-19-00) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений».

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ilori M.O., Robinson G.K., Adebuseye S.A. // J. Environ. Sci. 2008. Vol. 20. P. 1250. doi 10.1016/S1001-0742(08)62217-2
2. Egorova D.O., Demakov V.A., Plotnikova E.G. // J. Hazard. Mater. 2013. Vol. 261. P. 378. doi 10.1016/j.jhazmat.2013.07.067
3. Billingsley K.A., Backus S.M., Wilson, S. Singh A., Ward O.P. // Biotechnol. Lett. 2002. Vol. 24. P. 1827. doi 10.1023/A:1020698229326
4. Rojas-Avelizapa N.G., Rodriguez-Vazquez R., Saval-Bohorquez S., Alvarez P.J.J. // World J. Microb. Biot. 2000. Vol. 16. P. 319. doi 10.1023/A:1008973209013
5. Egorova D.O., Gorbunova T.I., Pervova M.G., Demakov V.A. // Appl. Biochem. Microbiol. 2014. Vol. 50. N 7. P. 722. doi 10.1134/S0003683814070023
6. Горбунова Т.И., Первова М.Г., Панюкова А.А., Егорова Д.О., Салоутин В.И., Демаков В.А., Чупахин О.Н. // Докл. АН. 2014. Т. 454. № 4. С. 411; Gorbunova T.I., Pervova M.G., Panukova A.A., Egorova D.O., Saloutin V.I., Demakov V.A., Chupakhin O.N. // Doklady Chem. 2014. Vol. 454. Pt 2. P. 19. doi 10.1134/S0012500814020025
7. Кириченко В.Е., Первова М.Г., Промышленникова Е.П., Пашкевич К.И. // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4. № 1. С. 41.
8. Забелина О.Н., Первова М.Г., Кириченко В.Е., Ятлук Ю.Г., Салоутин В.И. // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10. № 1. С. 32.
9. 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; Maiorova A.V., Kulikova T.V., Shunyaev K.Yu., Gorbunova T.I., Pervova M.G., Plotnikova K.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2017. Vol. 90. N 6. P. 915. doi 10.1134/S107042721706012X
10. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. 133 с.
11. Rayer A.V., Sumon K.Z., Jaffari L., Henni A. // J. Chem. Eng. Data. 2014. Vol. 59. P. 3805. doi 10.1021/je500680q
12. Joback K.G., Heberle J.R., Bhowm A.S. // Energy Procedia. 2017. Vol. 114. P. 1689. doi 10.1016/j.egypro.2017.03.1298
13. Кириченко В.Е., Забелина О.Н., Первова М.Г., Горбунова Т.И., Запечалов А.Я. // Аналитика и контроль. 2004. Т. 8. № 3. С. 272.
14. Первова М.Г., Горбунова Т.И., Саморукова М.А., Салоутин В.И., Чупахин О.Н. // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 1. С. 4.
15. Первова М.Г., Горбунова Т.И., Саморукова М.А., Салоутин В.И., Чупахин О.Н. // ЖОХ. 2012. Т. 82. № 3. С. 435; Pervova M.G., Gorbunova T.I., Samorukova M.A., Saloutin V.I., Chupakhin O.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82. N 3. P. 428. doi 10.1134/S1070363212030115
16. Забелина О.Н., Кириченко В.Е., Первова М.Г., Ятлук Ю.Г., Салоутин В.И. // ЖПХ. 2006. Т. 79. № 5. С. 801; Zabelina O.N., Kirichenko V.E., Pervova M.G., Yaltuk Yu.G., Saloutin V.I. // Russ. J. Appl. Chem. 2006. Vol. 79. N 5. P. 791. doi 10.1134/S1070427206050181
17. Шейн С.М., Игнатов В.А. // ЖОХ. 1962. Т. 32. № 10. С. 3220.
18. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А. // Усп. хим. 1998. Т. 67. № 8. С. 788; Zhanaveskin L.N., Averyanov V.A. // Russ. Chem. Rev. 1998. Vol. 67. N 8. P. 713. doi 10.1070/RC1998v067n08ABEH000412

## Hydroxylation of Polychlorobiphenyls in Polyalkanolamines Media

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

*I. Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
ul. S. Kovalevskoi/Akademicheskaya 22/20, Ekaterinburg, 620137 Russia*

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

Received October 18, 2018; revised October 18, 2018; accepted October 25, 2018

Reaction of polychlorobiphenyl congeners with KOH in various polyalkanolamines was studied. The predominant formation of hydroxyl derivatives under thermodynamic control was revealed. Conversion of polychlorobiphenyl congeners in the hydroxylation reactions and the number of hydroxyl groups introduced into their structures depend on the basicity of the polyalkanolamine used.

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