

УДК 543.51.547.621

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ 2-АМИНОЭТОКСИПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ

В.Е.Кириченко, О.Н.Забелина, М.Г.Первова, Т.И.Горбунова, А.Я.Запевалов
Институт органического синтеза УрО РАН
620219, Екатеринбург, С.Ковалевской / Академическая, 20/22
E-mail: sec@ios.uran.ru

Поступила в редакцию 26 мая 2004 г.

Проведено хромато-масс-спектрометрическое исследование продуктов взаимодействия смеси полихлорбифенилов типа «Совол» с 2-аминоэтанолом. Впервые изучены масс-спектры образующихся 2-аминоэтокси-трихлор-, тетрахлор- и пентахлорбифенилов. Установлены пути фрагментации при ионизации электронным ударом. Подтверждено, что реакция замещения атома хлора проходит с образованием 2-аминоэтоксипроизводных.

Кириченко Валентина Евгеньевна – старший научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия органических соединений.
Автор более 180 публикаций.

Забелина Ольга Николаевна – аспирантка Института органического синтеза УрО РАН.

Область научных интересов: аналитическая химия органических соединений.
Автор 10 публикаций.

Первова Марина Геннадьевна – научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия органических соединений.
Автор более 40 публикаций.

Горбунова Татьяна Ивановна – научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: органическая химия полигалогенсодержащих соединений.
Автор 40 публикаций.

Запевалов Александр Яковлевич – ведущий научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН, доктор химических наук.

Область научных интересов: органическая химия полигалогенсодержащих соединений.
Автор 150 публикаций.

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) широко производились с 30-х годов и благодаря специфическим электрическим и тепловым характеристикам, негорючести и высокой химической стабильности использовались в технике в качестве жидких диэлектриков, высокотемпературных теплоносителей, гидравлических жидкостей, смазочных веществ и т.д. С 70-х годов производство ПХБ прекращено в связи с их вредным воздействием на биосферу. Загрязнение носит глобальный характер и усугубляется тем, что ПХБ очень медленно разлагаются в природных условиях. В настоящее время имеются значительные запасы ПХБ, и актуальны поиски путей их утилизации или переработки в полезные материалы [1, 2]. Ранее нами был предложен ряд способов химической модификации ПХБ, включающих замещение атомов хлора на окси-, алкокси-, полифторалкокси-, аминоэтоксигруппы [2, 3].

В качестве объекта исследования выбраны технические смеси ПХБ «Совол». Формально по содержанию хлора они отвечают структуре $C_{12}H_5Cl_5$, то есть пентахлорбифенилу. Реально эти смеси содержат преимущественно конгенеры тетра-, пента-, гексахлорбифенилов [4, 5]. Число конгенов, содержание которых превышает 1 %, составляет, по нашей оценке, около 30 соединений. Следует ожидать, что эффективность замещения атомов хлора в конкретных условиях реакции будет зависеть от структуры

конгенера, то есть от числа атомов хлора в молекуле и их взаимного расположения. Реакция замещения атомов хлора 2-аминоэтанолом может протекать как по амино-, так и оксигруппе.

Предметом данной работы является установление структуры продуктов, образующихся при взаимодействии смеси ПХБ типа «Совол» с 2-аминоэтанолом (2-АЭ) методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС). Ранее масс-спектры таких производных ПХБ в литературе не обсуждались. Для подтверждения предложенных структур проведено трифторацетилирование продуктов реакции и их ХМС исследование.

Экспериментальная часть

Приборы. Хромато-масс-спектрометр "Fisons" с детектором MD 800, кварцевой капиллярной колонкой HP-5 25 м x 0,25 мм с толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мкм. Газ-носитель – гелий, деление потока 1:20. Температура колонки начальная 100°С (изотерма 1 мин), далее программирование температуры со скоростью 10°С/мин до 200°С и далее 2°С/мин до 280°С (изотерма 10 мин), температура испарителя 250°С. Ионизация электронным ударом (70 эВ), скорость сканирования 1 масс-спектр в секунду в интервале $m/z = 20-700$.

Газожидкостной хроматограф «Shimadzu GC-14A» с пламенно-ионизационным детектором, кварцевой капиллярной колонкой DB-5 30 м x 0,25 мм с толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мкм. Газ-носитель – азот, деление потока 1:50. Температура колонки начальная 100°С (изотерма 1 мин), далее программирование температуры со скоростью 10°С/мин до 220°С и далее 2°С/мин до 280°С (изотерма 10 мин), температура испарителя 260°С, температура детектора 300°С.

Взаимодействие технической смеси ПХБ «Совол» с 2-аминоэтанолом. В трёхгорлую колбу, снабжённую механической мешалкой, обратным водным холодильником и капельной воронкой, загружали 9,2 г (0,15 моль) 2-АЭ и 8,4 г (0,15 моль) едкого калия. Реактор помещали на глицериновую баню и при интенсивном перемешивании выдерживали при 110°С до образования однородной массы. Затем прикапывали 16,3 г (0,05 моль) Совола и проводили реакцию при варьировании времени от 1 до 6 часов и температуры от 110 до 140°С. В ходе процесса отбирали пробы реакционной массы (0,5-1,0 г), добавляли к ним 5 мл толуола, обрабатывали 10 мл разбавленной HCl и водой до pH=7, отделяли слой толуола, осушали CaCl₂. Для ХМС анализов полученные растворы

в толуоле разбавляли толуолом до номинальной концентрации продуктов реакции 10 мг/мл. Для ацилирования в пробирку отбирали 1 мл раствора в толуоле с концентрацией 10 мг/мл, добавляли 20 мкл трифторуксусного ангидрида и 10 мкл пиридина, выдерживали 30 мин и обрабатывали 5 мл раствора NaHCO₃ при встряхивании. Толуольный слой анализировали ХМС.

Результаты и обсуждение

С целью поиска оптимальных условий протекания реакции ПХБ и 2-АЭ варьировали условия реакции и способы обработки реакционной массы. Исследовано влияние температуры и продолжительности реакции на выходы и состав продуктов. Контроль осуществляли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с пламенно-ионизационным детектором, а состав продуктов реакции изучен методом ХМС. Общий ход реакции приведен схематически на рис. 1.

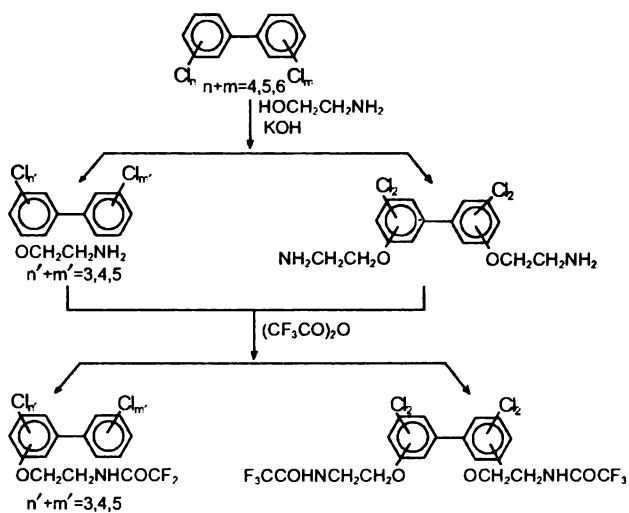


Рис.1. Схема взаимодействия смеси ПХБ с 2-аминоэтанолом

образующиеся производные элюировались с большими временами удерживания, чем исходные ПХБ. Ввиду сложности анализируемых смесей условия ХМС подобраны так, чтобы обеспечить наилучшее разделение компонентов смесей. В этих условиях исходные ПХБ выходили в интервале 11-25 мин, а продукты реакции - в интервале 20-35 мин. Наиболее быстро и полно реагировали гексахлорбифенилы. Типичная хроматограмма продуктов реакции приведена на рис. 2, а. Пики уширены, многие перекрываются. Были изучены масс-спектры каждого из регистрируемых пиков. В качестве примера на рис. 3, а и б приведены масс-спектры соединений, образующих на хроматограмме (рис. 2, а) пики 2 и 3, соответственно.

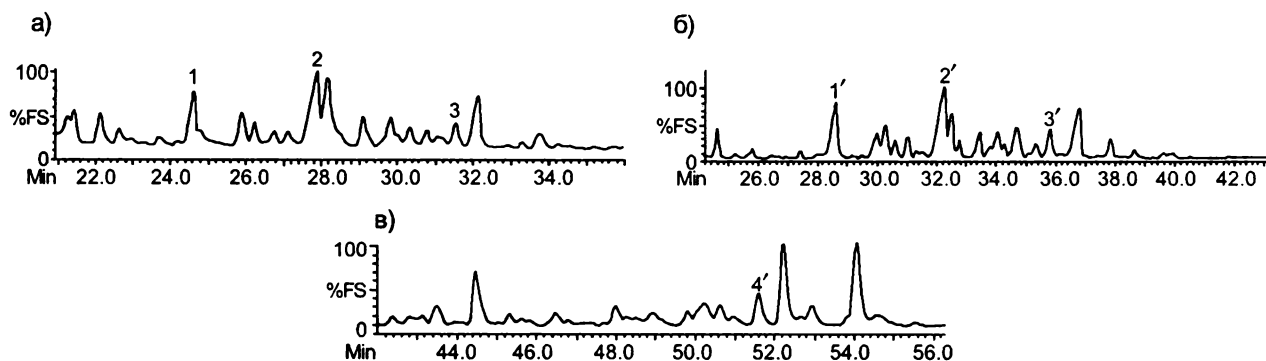


Рис. 2. Хроматограммы продуктов реакции (а) и ацилированных продуктов реакции (б,в):
 1- $C_{12}H_6Cl_3OCH_2CH_2NH_2$; 2- $C_{12}H_5Cl_4OCH_2CH_2NH_2$; 3- $C_{12}H_4Cl_5OCH_2CH_2NH_2$; 1'- $C_{12}H_6Cl_3OCH_2CH_2NHCOCF_3$;
 2'- $C_{12}H_5Cl_4OCH_2CH_2NHCOCF_3$; 3'- $C_{12}H_4Cl_5OCH_2CH_2NHCOCF_3$; 4'- $C_{12}H_4Cl_4(OCH_2CH_2NHCOCF_3)_2$

Масс-спектры полученных соединений отличались от спектров исходных ПХБ и имели подобный вид. Выделены три группы спектров. В группе с меньшими временами удерживания максимальным массам отвечали мультиплеты в области m/z 279-283 и 313-318, которым можно приписать формулы $C_{12}H_7Cl_2OCH_2CH_2NH_2$ и $C_{12}H_6Cl_3OCH_2CH_2NH_2$, соответственно, а в группе с большими временами удерживания – мультиплеты в области $m/z = 347-352$, что отвечает формуле $C_{12}H_5Cl_4OCH_2CH_2NH_2$ (рис. 3, а и б). Сложный вид мультиплетов и состав исходной смеси ПХБ не позволяли рассматривать указанные ионы в качестве молекулярных. В масс-спектрах присутствовали также пики в областях с $m/z = 137, 173, 207, 236, 308$, что характерно для гидрокси- и метоксипроизводных ПХБ [6, 7].

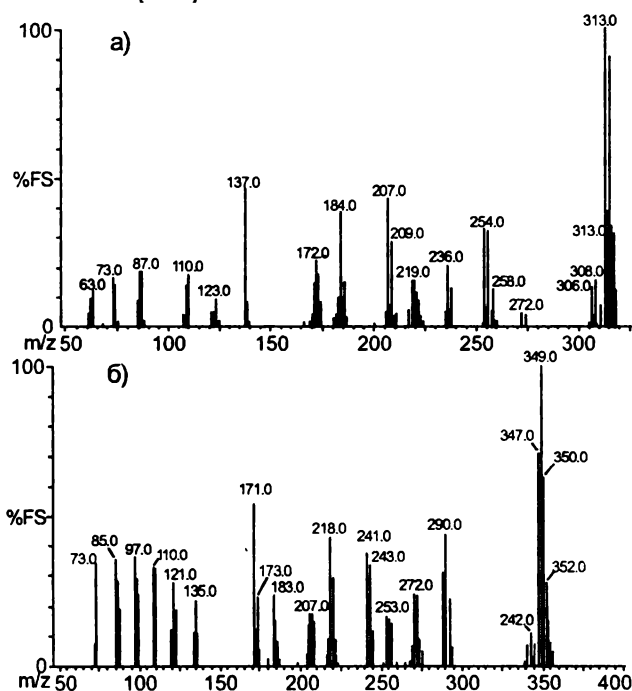


Рис. 3. Масс-спектры продуктов реакции 1 (а) и 2 (б).

Для уточнения структуры получаемых продуктов проведено ацилирование полученной смеси трифторуксусным ангидридом (рис. 1), поскольку такие производные обычно элюируются в виде более узких и симметричных пиков, обладают повышенной стабильностью по сравнению с окси- и аминосоединениями. Хроматограмма продуктов трифторацетилирования приведена на рис. 2, б и в. При сохранившемся общем виде хроматограмм наблюдался сдвиг пиков в сторону больших времён удерживания (27-40 мин) и лучшее разделение пиков. Удалось выделить индивидуальные пики продуктов реакции исходных тетра-, пента-, гексахлорбифенилов. Наряду с этим фиксируется дополнительная группа пиков с временами удерживания в интервале 40-54 мин. В масс-спектрах всех этих соединений (рис. 4, а-г) имеются наиболее интенсивные пики ионов $[CH_2CH_2NHCOCF_3]^+$ с $m/z = 140$ и $[CF_3]^+$ с $m/z = 69$.

Совместное рассмотрение масс-спектров позволило сделать общие выводы, что показано на примере двух производных ПХБ (см. табл). Наличие интенсивных базовых пиков с $m/z = 140$ однозначно свидетельствует о замещении атомов хлора оксигруппой 2-АЭ. Характеристическими ионами с наибольшей массой в случае $C_{12}H_6Cl_3OCH_2CH_2NHCOCF_3$, $C_{12}H_5Cl_4OCH_2CH_2NHCOCF_3$ и $C_{12}H_4Cl_5OCH_2CH_2NHCOCF_3$ являются $[C_{12}H_6Cl_3OH]^+$ с $m/z = 272-276$, $[C_{12}H_5Cl_4OH]^+$ с $m/z = 306-310$ и $[C_{12}H_4Cl_5OH]^+$ с $m/z = 340-344$, образующиеся в результате водородной перегруппировки с последующим отщеплением $CHCH_2NHCOCF_3$ -группы. При варьировании условий ГЖХ-МС ацилированных продуктов реакции удалось зафиксировать наличие в масс-спектрах молекулярных ионов $[C_{12}H_6Cl_3OCH_2CH_2NHCOCF_3]^+$ с $m/z = 414-415$, $[C_{12}H_5Cl_4OCH_2CH_2NHCOCF_3]^+$ с $m/z = 445-449$ и $[C_{12}H_4Cl_5OCH_2CH_2NHCOCF_3]^+$ с $m/z = 479-483$, относительная интенсивность которых составляла

от 0,2 до 3 %. Ацилированные продукты с наибольшими временами удерживания идентифицированы как продукты замещения двух атомов хлора в гексахлорбифенилах. В масс-спектрах фиксируются характеристические пики с $m/z = 322-326$, соответствующие молекулярным ионам в масс-спектрах тетрахлорбифенилдиолов - $C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$. Масс-спектры наиболее интен-

сивных пиков этой группы (рис. 4, г) содержат молекулярные ионы $[C_{12}H_4Cl_4(OCH_2CH_2NHCOCF_3)_2]^+$ с $m/z = 600-606$, и осколочные ионы $[C_{12}H_4Cl_4(OCH_2CH_2NHCOCF_3)OH]^+$ с $m/z = 461-465$, образующиеся при отщеплении одной замещающей группы. Их относительная интенсивность не превышает 3 %.

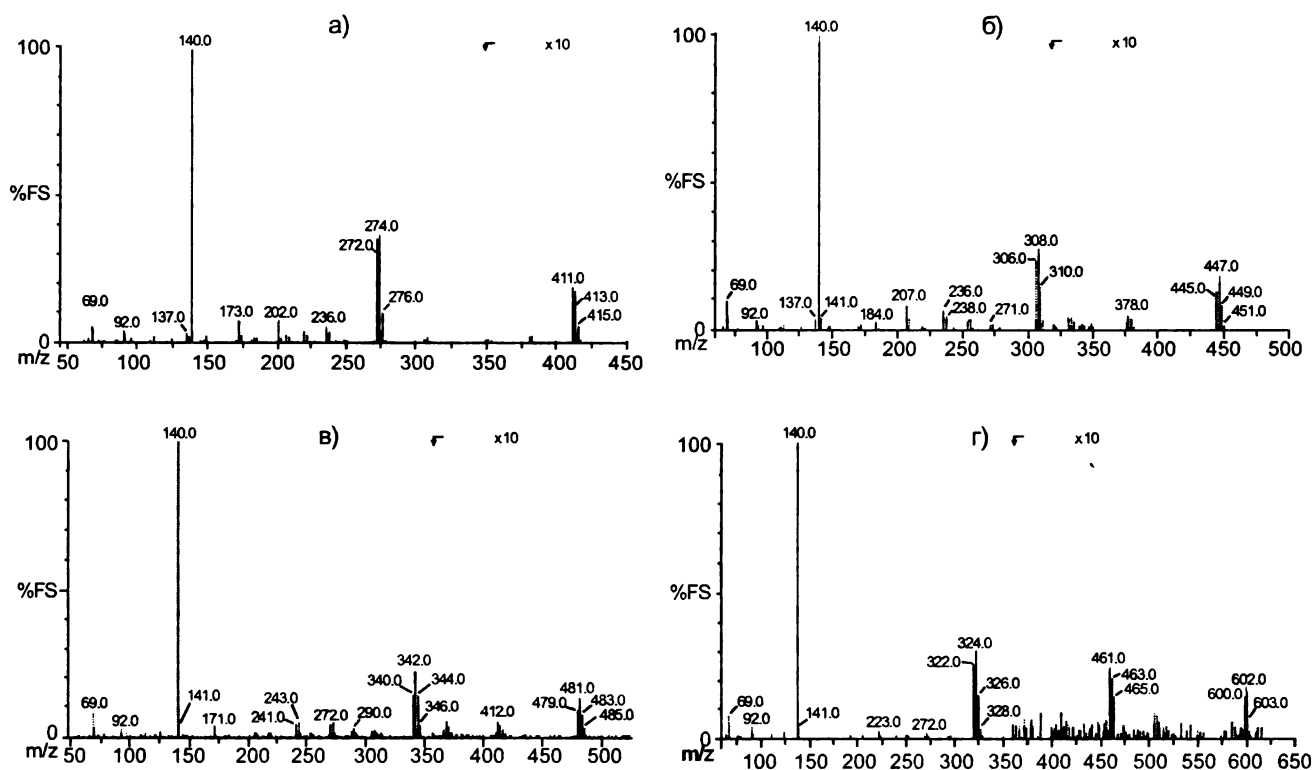


Рис. 4. Масс-спектры ацилированных продуктов реакции 1' (а), 2' (б), 3' (в) и 4' (г).

Масс-спектры, отвечающие одинаковым по составу изомерам 2-аминоэтоксипроизводных ПХБ, очень похожи, что характерно также для самих исходных изомеров ПХБ. Сделать вывод о месте вступления заместителя пока затруднительно. При реакциях гексахлорбифенилов более вероятно замещение двух атомов хлора в разных циклах.

В масс-спектрах 2-аминоэтокситри-, тетра- и пентахлорбифенилов молекулярные ионы отсутствуют. Видимо, здесь первоначально происходит отрыв Cl и HCl от молекулярного иона при сохранении $OCH_2CH_2NH_2$ -группы, в результате чего возникают базовые ионы, регистрируемые в виде мультиплетов с $m/z = 279-283$, $313-317$ и $347-354$, соответственно. Параллельно идёт также отрыв CH_2NH_2 -группы при сохранении атомов хлора, и в результате образуются ионы с $m/z = 272-276$, $306-310$ и $340-344$, отвечающие $[C_{12}H_6Cl_3OH]^+$, $[C_{12}H_5Cl_4OH]^+$ и $[C_{12}H_4Cl_5OH]^+$, соот-

ветственно. Базовые ионы теряют $OCH_2CH_2NH_2$ -группу, и дальнейший распад идет аналогично ПХБ [8]. В свою очередь характеристические ионы с $m/z = 272-276$, $306-310$ и $m/z = 340-344$ образуют ионы $[C_{12}H_5Cl_3O]^+$ ($m/z = 270$), $[C_{12}H_6Cl_2O]^+$ ($m/z = 236$), $[C_{11}H_6Cl]^+$ / $[C_{11}H_5Cl]^+$ ($m/z = 173/172$), $[C_{11}H_5]^+$ ($m/z = 137$), типичные для окси- и метокси-полихлорбифенилов [6, 7].

Таким образом, методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что при взаимодействии смеси ПХБ типа «Совол» с 2-аминоэтанолом тетра- и пентахлорбифенилы образуют продукты замещения одного атома хлора, а гексахлорбифенилы - одного и двух атомов хлора на 2-аминоэтоксигруппу. Показана эффективность использования трифторацетилирования для подтверждения строения. Проанализированы пути фрагментации при ионизации электронным ударом 2-аминоэтоксиполихлорбифенилов и их трифторацетильных производных.

Массовые числа и относительная интенсивность пиков ионов соединений 2, 2', 3, 3'

Ион	m/z	Относительная интенсивность, %			
		2	2'	3	3'
CF ₃ ⁺	69	-	13,0	-	8,4
C ₁₁ H ₅ ⁺	137	50	2,8	20	2,0
CH ₂ CH ₂ NHCOCF ₃ ⁺	140	-	100,0	-	100,0
C ₁₁ H ₅ Cl ⁺ /C ₁₁ H ₄ Cl ⁺	172/171	25	1,5	30	3,8
C ₁₂ H ₅ Cl ⁺ /C ₁₂ H ₄ Cl ⁺	184/183	40	2,3	25	1,1
C ₁₁ H ₅ Cl ₂ ⁺ /C ₁₁ H ₄ Cl ₂ ⁺	207/206	42	6,6	15	1,7
C ₁₂ H ₅ Cl ₂ ⁺ /C ₁₂ H ₄ Cl ₂ ⁺	219/218	20	1,0	50	2,0
C ₁₂ H ₅ Cl ₂ OH ⁺	236	25	6,5	-	-
C ₁₂ H ₄ Cl ₃ ⁺	241	-	-	40	4,7
C ₁₂ H ₅ Cl ₃ ⁺ /C ₁₂ H ₄ Cl ₃ ⁺	254/253	37	2,4	20	1,6
C ₁₂ H ₅ Cl ₃ OH ⁺ /C ₁₂ H ₄ Cl ₃ OH ⁺	271/270	5	1,5	10	4,5
C ₁₂ H ₄ Cl ₄ ⁺	288	-	-	50	2,3
C ₁₂ H ₅ Cl ₄ OH ⁺	306	10	17,8	-	-
C ₁₂ H ₄ Cl ₃ OCH ₂ CH ₂ NH ₂ ⁺ /C ₁₂ H ₅ Cl ₃ OCH ₂ CH ₂ NH ₂ ⁺	313/314	100	-	10	1,2
C ₁₂ H ₄ Cl ₅ OH ⁺	340	-	-	10	14,5
C ₁₂ H ₃ Cl ₄ OCH ₂ CH ₂ NH ₂ ⁺ /C ₁₂ H ₄ Cl ₄ OCH ₂ CH ₂ NH ₂ ⁺	347/348	-	-	100	-
C ₁₂ H ₅ Cl ₄ OCH ₂ CH ₂ NHCOCF ₃	445	-	1,5	-	-
C ₁₂ H ₄ Cl ₅ OCH ₂ CH ₂ NHCOCF ₃	479	-	-	-	1,0

ЛИТЕРАТУРА

1. Занавескин Л.Н. Полихлорбифенилы: проблемы загрязнения окружающей среды и технологические методы обезвреживания / Л.Н.Занавескин, В.А.Аверьянов // Успехи химии. 1998. Т.67, № 8. С.788-800.
2. Чупахин О.Н. Полихлорбифенилы: поиск реagentных методов переработки (утилизации) / О.Н.Чупахин, А.Я.Запелалов, Т.И.Горбунова, В.И.Салоутин // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т. 8. С. 739-745.
3. Горбунова Т.И. Полихлордифенилы в реакциях со спиртами / Т.И.Горбунова, А.Я.Запелалов, В.Е.Кириченко, В.И.Салоутин, О.Н.Чупахин // Журн. прикл. химии. 2000. Т.73, №4. С.610-614.
4. Кириченко В.Е. Идентификация изомерных полихлорированных бифенилов в продукте "Совол" / В.Е.Кириченко, М.Г.Первова, Е.П.Промышленникова, К.И.Пашкевич // Аналитика и контроль. 2000. Т.4, №1. С.41-44.
5. Питерских И.А. Разработка государственного стандартного образца состава раствора "Совол" / И.А.Питерских, В.Е.Кириченко, М.Г.Первова, В.В.Кандакова // Заводская лаборатория. 2001. Т. 67, № 8. С.63-66.
6. Lehmler H.-J. Synthesis of hydroxylated PCB metabolites with the Suzuki-coupling / H.-J.Lehmler, L.W.Robertson // Chemosphere. 2001. V.45. P. 1119-1127.
7. Bergman A. Synthesis and mass spectrometry of some methoxylated PCB / A.Bergman, W.E.Klasson, H.Kuroki, A.Nilsson // Chemosphere. 1995. V.30. P.1921-1938.
8. Safe S. The mass spectra of polychlorinated biphenyls / S.Safe, O.Hutzinger // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 1972. V.5. P.686-691.

* * * * *

GAS CHROMATOGRAPHY - MASS-SPECTROMETRY OF 2-AMINOETHOXYDERIVATIVES OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS

V.E.Kirichenko, O.N.Zabelina, M.G.Pervova, T.I.Gorbunova, A.Ya.Zapevalov

The products of interaction of polychlorobiphenyls (technical mixture such as Sovol) with 2-aminoethanol were investigated by gas chromatography - mass-spectrometry. The electron impact mass-spectra of new compounds were studied and the ways of fragmentation were proposed.