

## ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕСИ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ/МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

*М.Г. Первова, М.А. Саморукова, А.В. Мехеев, Ю.Г. Ятлук, В.И. Салоутин*

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН  
620990, Екатеринбург, ул. С.Ковалевской /Академическая, 22/20  
[pervova@ios.uran.ru](mailto:pervova@ios.uran.ru)*

Поступила в редакцию 24 марта 2011 г.

Методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии проведено исследование полихлорбифенилкарбонновых кислот (ПХБК), полученных путем карбонилирования смеси полихлорированных бифенилов (ПХБ) марки «Совол», и их метиловых, этиловых и 2,2,2-трифторэтиловых эфиров. Исследовано газохроматографическое поведение сложных эфиров ПХБК и выявлены пути фрагментации их молекулярных ионов в условиях электронной ионизации. Показано, что фрагментация происходит путем последовательного отрыва сложноэфирных групп, а затем атомов хлора. Установлено, что при карбонилировании ПХБ образуются ПХБК, содержащие от одной до пяти карбоксильных групп.

**Ключевые слова:** полихлорированные бифенилы, полихлорбифенилкарбонновые кислоты, газовая хроматография, масс-спектрометрия.

**Первова Марина Геннадьевна** - старший научный сотрудник Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия органических соединений.  
Автор более 100 публикаций.

**Саморукова Мария Андреевна** - инженер-исследователь Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН.

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

**Мехеев Александр Владимирович** – младший научный сотрудник Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН.

Область научных интересов: химия элементоорганических соединений.  
Автор более 20 публикаций.

**Ятлук Юрий Григорьевич** – заведующий лабораторией органических материалов Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, доцент, доктор химических наук.

Область научных интересов: химия элементоорганических соединений.  
Автор более 200 публикаций.

**Салоутин Виктор Иванович** - заместитель директора по научной работе Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, профессор, доктор химических наук.

Область научных интересов: химия поликарбонильных и фторорганических соединений, координационная химия.

Автор около 500 публикаций.

### Введение

Использование полихлорированных бифенилов (ПХБ) в качестве диэлектриков в трансформаторах и конденсаторах привело к глобальному загрязнению ими окружающей среды [1]. В связи с высокой токсичностью и персистентностью ПХБ причислены к стойким

органическим загрязнителям (СОЗ) и, согласно решению Стокгольмской конвенции (2001 г.), подлежат полному уничтожению. В настоящее время разрабатываются и предлагаются все новые способы безопасной утилизации ПХБ или переработки их в полезные материалы [2]. В ОАО «ВНИИНефтехим» (г. Санкт-Петербург)

разработан метод каталитического карбонилирования ПХБ [3, 4]. Продуктом такого метода переработки ПХБ является смесь полихлорбифенилкарбоновых кислот (**ПХБК**), которые могут быть перспективным сырьем для синтеза полисопряженных систем, используемых в OLED-технологиях, для получения люминесцентных красителей и др.

Прямое детектирование карбоновых кислот методом газовой хроматографии (**ГХ**) представляет определенные трудности. Наличие свободной карбоксильной группы придает высокую полярность соединениям, способствует сорбции веществ на границе раздела фаз, возникновению ассоциатов в газовой фазе, а способность карбоновых кислот образовывать устойчивые координационные соединения с металлами приводит к повышенной коррозии металлических частей оборудования. Такое поведение обуславливает асимметричность хроматографических пиков, сильную и часто необратимую адсорбцию кислот. Поэтому карбоновые кислоты принято определять в виде производных, чаще всего в виде сложных эфиров [5]. В этом случае образуются соединения с меньшей полярностью, повышенной стабильностью и лучшими хроматографическими свойствами. Самым распространённым способом получения сложных эфиров карбоновых кислот является обработка диазометаном. Но этот реагент обладает взрывоопасностью, высокой токсичностью и неустойчивостью, что затрудняет его использование. Во избежание этих недостатков сложные эфиры карбоновых кислот получают этерификацией метанолом в присутствии соляной, серной кислот или трехфтористого бора или алкилированием диметилсульфатом, йодистым метилом [6].

Целью данной работы является исследование ПХБК, образующихся при карбонилировании смеси ПХБ, в виде их сложных (метиловых, этиловых, 2,2,2-трифторэтиловых) эфиров, полученных этерификацией соответствующим спиртом, методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии (**ГХ-МС**). Изучение влияния природы алкильного заместителя в сложных эфирах ПХБК на газохроматографические параметры, установление характера фрагментации молекулярных ионов в условиях электронной ионизации и использование этих данных для идентификации исследуемых соединений.

## Экспериментальная часть

### Аппаратура

В работе использовали газовый хроматограф/масс-спектрометр «Agilent GC 7890A MSD 5975C inert XL EI/CI» (США) с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором (**ГХ-МС**). Масс-спектры регистрировали в режиме электронной ионизации при энергии электронов 70

эВ. Сканирование проводили по полному ионному току в диапазоне 20-1000 а.е.м. Использовали кварцевую капиллярную колонку HP-5MS (полидиметилсилоксан, 5 % мас. фенильных групп) длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, толщина плёнки 0.25 мкм. Газ-носитель – гелий, деление потока 1 : 50, расход через колонку 1.0 см<sup>3</sup>/мин. Температура колонки – начальная 40 °С (выдержка 3 мин), программирование со скоростью 10 °С/мин до 290 °С (выдержка 20 мин), температура испарителя – 250 °С, температура источника – 230 °С, квадруполь – 150 °С, переходной камеры – 280 °С. Ввод 1 мкл толуольного экстракта.

### Проведение реакции этерификации.

В реактор помещали 50 мг смеси ПХБК, растворяли в 1 мл спирта (метанола, этанола, 2,2,2-трифторэтанола), добавляли 0.1 мл концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, герметично закрывали реактор и помещали в нагревательное устройство. Выдерживали 1 ч при 100 °С. По окончании реакции реактор охлаждали до комнатной температуры. Реакционную смесь переливали в пробирку на 15 мл, добавляли 2 мл толуола и 10 мл дистиллированной воды. Проводили экстракцию, после расслоения фаз анализировали толуольный слой.

Реакция этерификации проходит количественно, все карбоксильные группы в ПХБК превращаются в сложноэфирные группировки.

Количественную оценку содержания соединений проводили по методу внутренней нормализации.

### Результаты и их обсуждение

В работе использовали смесь ПХБК, полученную в ОАО «ВНИИНефтехим» (г. Санкт-Петербург) под руководством д.х.н. Жеско Т.Е. и предоставленную для исследования д.х.н. Боярским В.П. Исходная смесь ПХБ (техническая смесь марки «Совол») содержала менее 2 % трихлорбифенилов, около 20 % тетрахлорбифенилов, свыше 50 % пентахлорбифенилов, около 20 % гексахлорбифенилов и до 2 % гептахлорбифенилов [7]. Хроматограмма смеси ПХБ приведена на рис. 1. Смесь ПХБК получали реакцией карбонилирования смеси ПХБ, катализируемой модифицированным карбонилем кобальта [3, 4]. Схема реакции представлена на рис. 2. Данные элементного анализа, агрегатного состояния и внешнего вида карбонилированной смеси ПХБ представлены в [8]. Согласно данным, также представленным в [8], наряду с процессом карбонилирования ПХБ в условиях реакции протекает гидродехлорирование уже образованных ПХБК. В связи с этим определить происхождение того или иного продукта карбонилирования из смеси ПХБ невозможно.

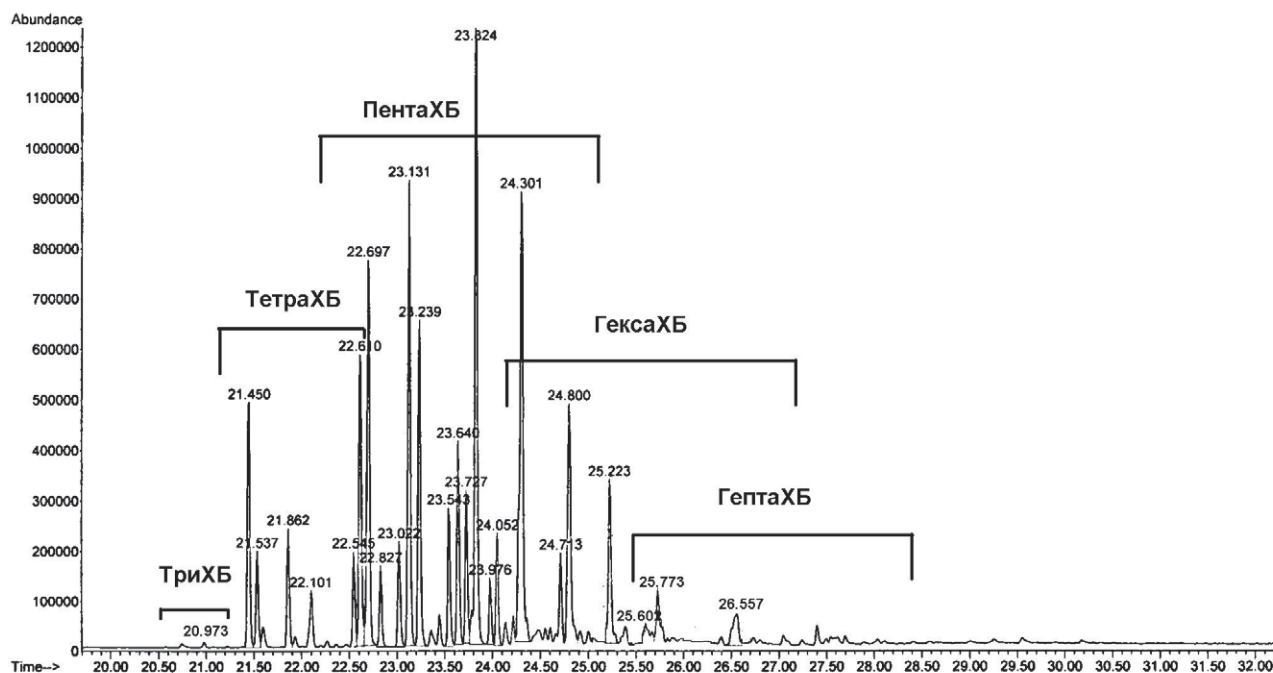


Рис. 1. Хроматограмма исходной смеси ПХБ: трихлорбифенилы (ТриХБ), тетрахлорбифенилы (ТетраХБ), пентахлорбифенилы (ПентаХБ), гексахлорбифенилы (ГексаХБ), гептахлорбифенилы (ГептаХБ)

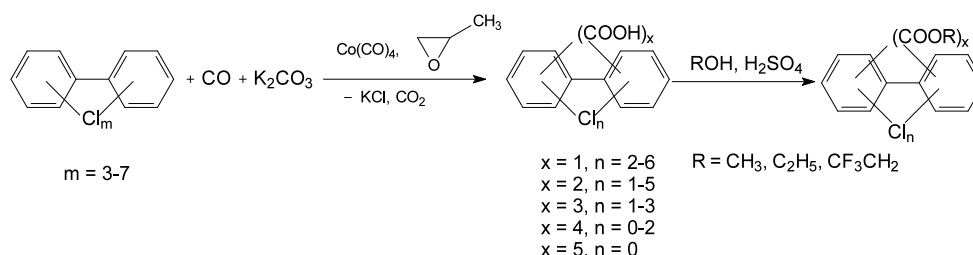


Рис. 2. Схема каталитического карбонилирования ПХБ и последующей этерификации образующихся ПХБК

При прямом ГХ-МС анализе карбонилированной смеси ПХБ на хроматограмме регистрировались пики оставшихся непрореагировавших ПХБ, в основном три-, тетра- и пентахлорбифенилов, и пики соединений, которые элюировались с чуть большими временами удерживания, чем исходные ПХБ (рис. 3). Масс-спектры полученных соединений отличались от спектров исходных ПХБ (рис. 4). Выделены основные три группы спектров. В первой группе максимальной массе отвечали пики с  $m/z = 292$  (I), состав кластеров которых соответствовал содержанию двух атомов хлора, во второй – с  $m/z = 326$  (II) (три атома хлора), в третьей – с  $m/z = 360$  (III) (четыре атома хлора). Относительная интенсивность этих пиков в масс-спектре составила 85-90 %. Основным направлением фрагментации является последовательный выброс  $\text{CO}_2$  (базовый пик) и  $\text{CO}$ . Подобный распад характерен для фрагментации молекулярных ионов ангидридов дикарбоновых кислот [9, 10]. Таким образом, при прямом ГХ-МС анализе карбонилированной смеси ПХБ на хроматограмме (рис. 3) регистрируются пики ангидридов полихлор-

бифенилдикарбоновых кислот. Кроме того, на хроматограмме также регистрировались пики с  $m/z = 362$  (IV), состав кластеров которых соответствовал содержанию двух атомов хлора и фрагментация проходит также последовательным отрывом  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ . Эти пики, по-видимому, соответствует диангидриду дихлорбифенилтетракарбоновой кислоты.

Известно, что ангидриды карбоновых кислот легко образуются при повышенных температурах [11]. Идентифицированные ангидриды ПХБК могут образовываться как в ходе реакции, так и при ГХ анализе в испарителе хроматографа.

Следовательно, при прямом ГХ-МС анализе карбонилированной смеси ПХБ регистрируются продукты ди- и тетракарбонилирования ПХБ в виде их ангидридов.

Реакцию этерификации карбонилированной смеси ПХБ проводили с использованием метанола, этанола и 2,2,2-трифторэтанола, в качестве катализатора использовали концентрированную серную кислоту (рис. 2). Во всех трех случаях при ГХ-МС анализе этерифицированной карбонилированной смеси на хрома-

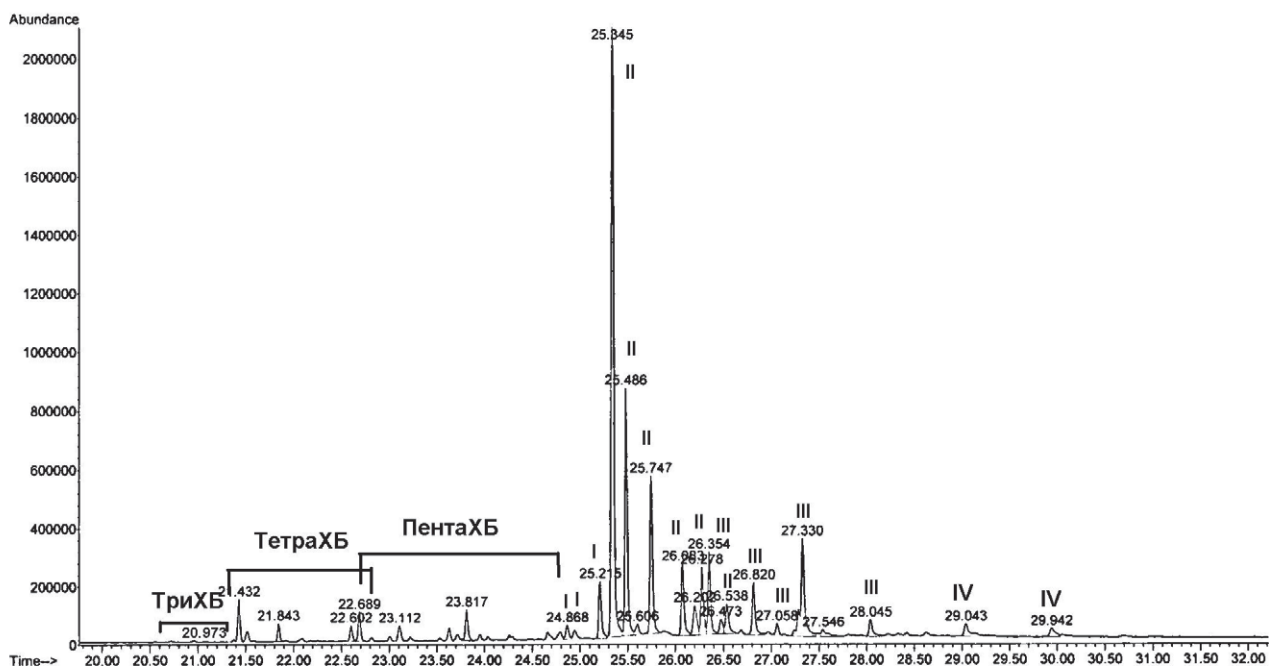


Рис. 3. Хроматограмма карбонилированной смеси ПХБ: I -  $C_{12}H_6Cl_2(CO)_2O$  ( $m/z$  292), II -  $C_{12}H_5Cl_3(CO)_2O$  ( $m/z$  326), III -  $C_{12}H_4Cl_4(CO)_2O$  ( $m/z$  360), IV -  $C_{12}H_4Cl_2((CO)_2O)_2$  ( $m/z$  362)

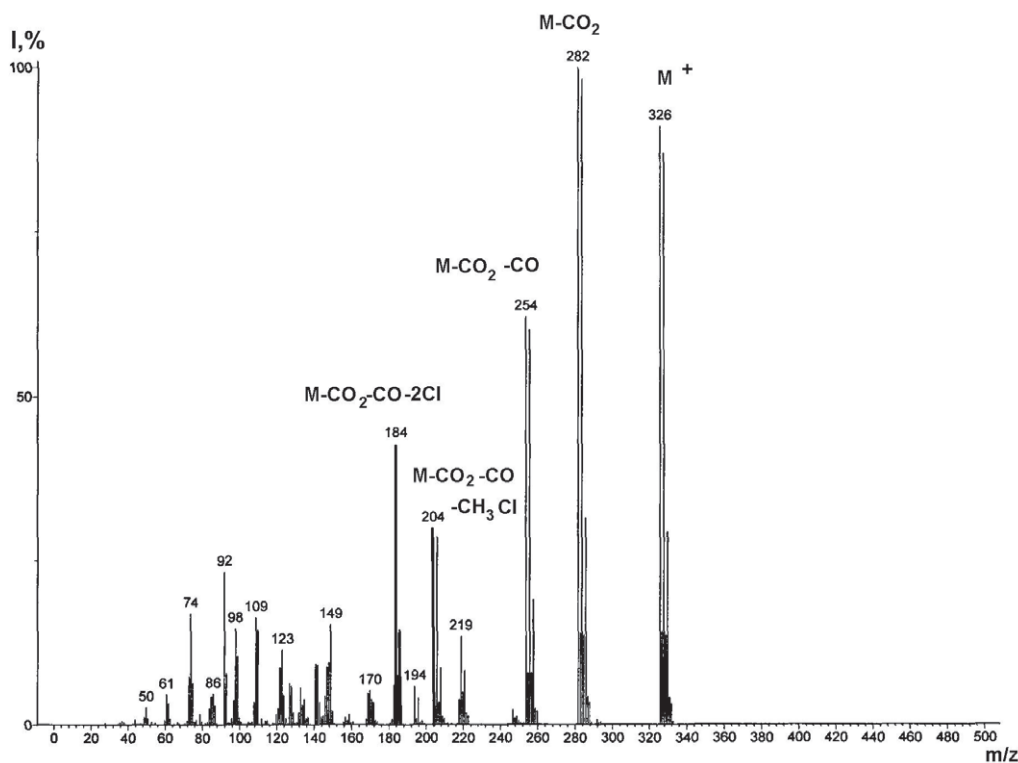


Рис. 4. Масс-спектр ангидрида трихлорбифенилдикарбоновой кислоты  $C_{12}H_5Cl_3(CO)_2O$

тограммах регистрировалось множество пиков: непрореагировавшие три-, тетра- и пентахлорбифенилы, и пики сложных эфиров ПХБК, область элюирования которых сдвигалась в сторону больших времен удерживания тем сильнее, чем больше длина алкильной группы.

В масс-спектрах всех исследуемых эфиров ПХБК присутствуют пики молекулярных ионов, состав кластеров которых соответствует числу

определяемых атомов хлора. Установлено, что в смеси присутствуют сложные эфиры ПХБК, содержащие одну сложноэфирную группировку и два, три, четыре, пять или шесть атомов хлора (обозначения 1-2, 1-3 и т.д. в табл. 1); две сложноэфирных группировки и один, два, три, четыре или пять атомов хлора; три сложноэфирных группировки и один, два или три атома хлора; четыре сложноэфирных группировки и ноль, один или два

Масс-спектрометрические данные сложных эфиров ПХБК

Номер продукта*	Брутто-формула соединения	R = CH <sub>3</sub>		R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		R = CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	
		Молекулярный ион (m/z)	Базовый ион (m/z)	Молекулярный ион (m/z)	Базовый ион (m/z)	Молекулярный ион (m/z)	Базовый ион (m/z)
1-2	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> COOR	280	249	294	249	348	348
1-3	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> COOR	314	283	328	283	382	382
1-4	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> COOR	348	317	362	317	416	416
1-5	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub> COOR	382	353	396	351	450	450
1-6	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> COOR	416	385	430	385	484	484
2-1	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl(COOR) <sub>2</sub>	304	273	332	287	440	440
2-2	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> (COOR) <sub>2</sub>	338	307	366	321	474	375
2-3	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> (COOR) <sub>2</sub>	372	341	400	327	508	409
2-4	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> (COOR) <sub>2</sub>	406	375	434	361	542	443
2-5	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> (COOR) <sub>2</sub>	440	409	468	367	576	479
3-1	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl(COOR) <sub>3</sub>	362	331	404	331	566	467
3-2	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> (COOR) <sub>3</sub>	396	365	438	365	600	501
3-3	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> (COOR) <sub>3</sub>	430	399	472	399	634	535
4-0	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> (COOR) <sub>4</sub>	386	355	442	397	658	559
4-1	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl(COOR) <sub>4</sub>	420	389	476	403	692	593
4-2	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (COOR) <sub>4</sub>	454	423	510	437	726	627
5-0	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> (COOR) <sub>5</sub>	444	413	514	441	784	685

Примечание: \* - первая цифра означает число сложноэфирных группировок, вторая – число атомов хлора в молекуле сложного эфира ПХБК.

атома хлора; пять сложноэфирных группировки и ноль атомов хлора (табл. 1).

Порядок элюирования всех сложных эфиров ПХБК одинаков и зависит от числа сложноэфирных группировок, то есть сначала элюируются эфиры кислот с одной карбоксильной группой, затем с двумя и т. д.

При анализе **метиловых** эфиров ПХБК на хроматограмме регистрировалось 76 пиков производных, многие пики уширены за счет соэлюирования нескольких производных (рис. 5). Значения молекулярных и базовых ионов всех метиловых эфиров ПХБК представлены в табл. 1.

Для масс-спектров эфиров, имеющих одну CH<sub>3</sub>OSO-группу (зарегистрировано 35 производных), характерны пики молекулярных ионов высокой относительной интенсивности (60-75 %). Базовым является пик, образующийся при отрыве CH<sub>3</sub>O-группы. Подобный распад характерен для метиловых эфиров карбоновых кислот [9, 10]. Затем происходит последовательный отрыв СО-группы и атомов Cl.

В масс-спектрах диметиловых эфиров ПХБК (зарегистрировано 22 производных) присутствуют пики молекулярных ионов с относительной интенсивностью 35-60 %. Базовым также является пик, образующийся при отрыве одной CH<sub>3</sub>O-группы.

Дальнейший распад молекулярного иона происходит путем последовательного отрыва СО-группы, второй CH<sub>3</sub>O-группы и второй СО-группы. Далее происходит последовательный отрыв всех атомов Cl. На рис. 6 представлен масс-спектр диметилового эфира тетрахлорбифенилдикарбоновой кислоты.

В масс-спектрах триметиловых (зарегистрировано 12 производных) и тетраметиловых (зарегистрировано 5 производных) эфиров ПХБК относительная интенсивность пиков молекулярных ионов уменьшается с увеличением числа атомов хлора в молекуле эфиров ПХБК и составляет 20-62 %. Пик иона, образующегося при отрыве одной CH<sub>3</sub>O-группы, также является базовым. Распад молекулярного иона происходит аналогично как в случае диметиловых эфиров: последовательный отрыв всех CH<sub>3</sub>OSO-групп, затем атомов Cl.

Для эфира, содержащего пять CH<sub>3</sub>OSO-групп (зарегистрирован 1 пик), в масс-спектре присутствовал пик молекулярного иона с m/z = 444 и относительной интенсивностью 28 %. Базовым является пик, образующийся при отрыве одной CH<sub>3</sub>O-группы, и фрагментация молекулярного иона также происходит путем последовательного отрыва всех пяти CH<sub>3</sub>OSO-групп.

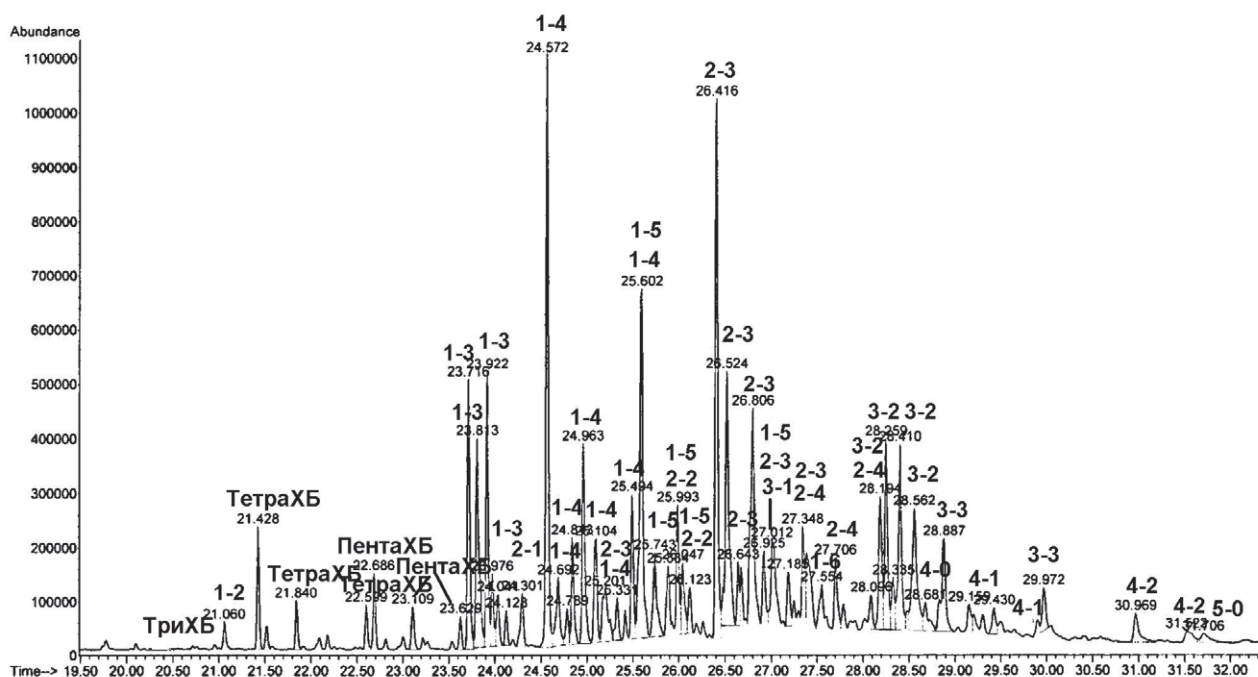


Рис. 5. Хроматограмма карбонилированной смеси ПХБ, этерифицированной метанолом (номера метиловых эфиров ПХБК даны в табл. 1)

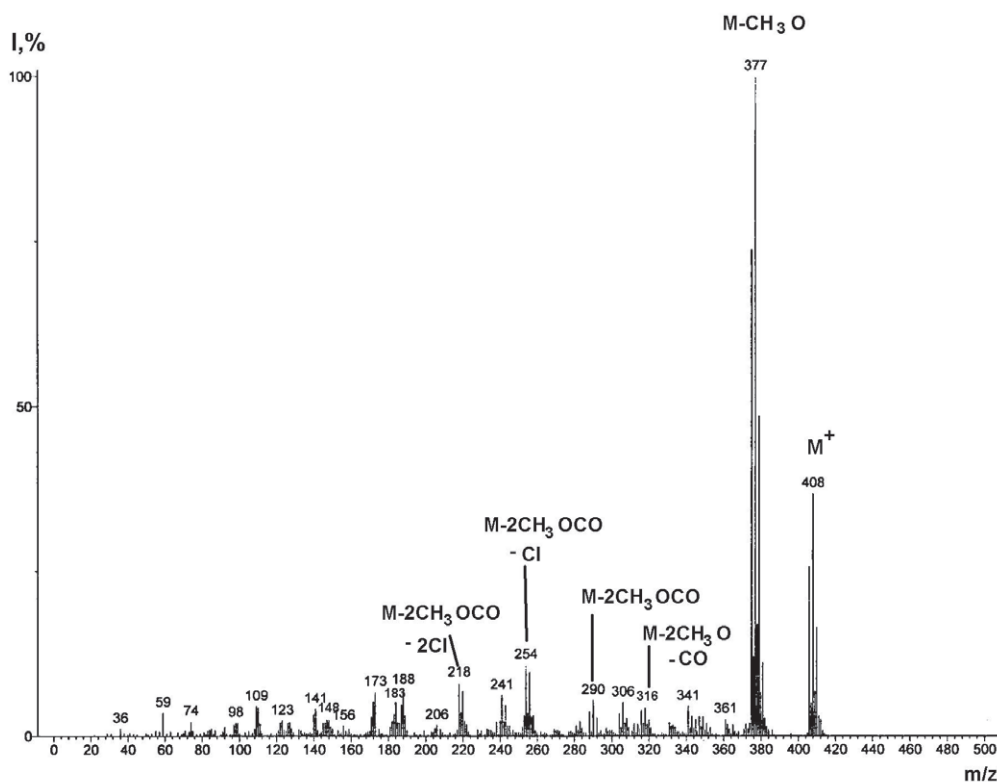


Рис. 6. Масс-спектр диметилового эфира тетрачлорбифенилдикарбоновой кислоты  $C_{12}H_4Cl_4(COOCH_3)_2$

При анализе **этиловых** эфиров ПХБК на хроматограмме регистрировалось 74 пиков производных, во многих случаях также происходило соэлюирование нескольких производных (рис. 7). Значения молекулярных и базовых ионов всех этиловых эфиров ПХБК представлены в табл. 1.

В масс-спектрах моноэтиловых эфиров ПХБК (зарегистрировано 34 производных) при-

сутствуют пики молекулярных ионов средней относительной интенсивности (40-50 %). Характерным пиком является пик иона, образующийся при отрыве этилена  $[M-C_2H_4]^+$  и относительной интенсивностью 30-50 %. Максимальной интенсивностью обладает пик, образующийся при отрыве  $C_2H_5O$ -группы. Дальнейший распад происходит путем последовательного отрыва  $CO$ -группы и атомов  $Cl$ .

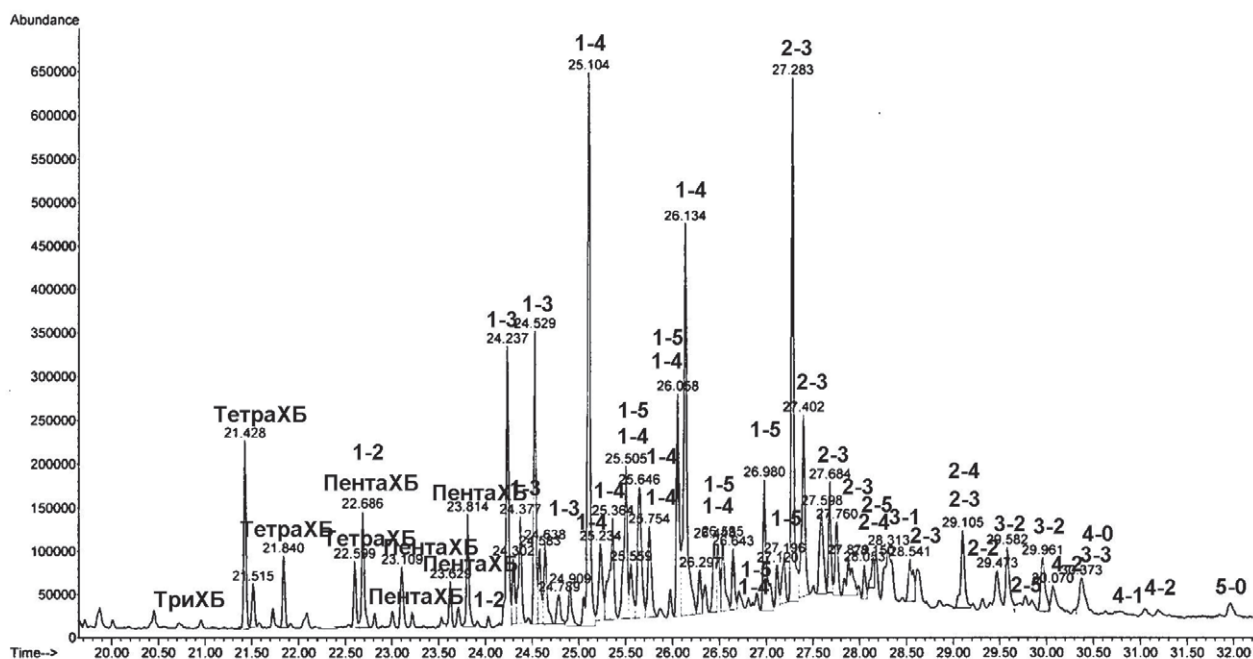


Рис. 7. Хроматограмма карбонилированной смеси ПХБ, этерифицированной этанолом (номера этиловых эфиров ПХБК даны в табл. 1)

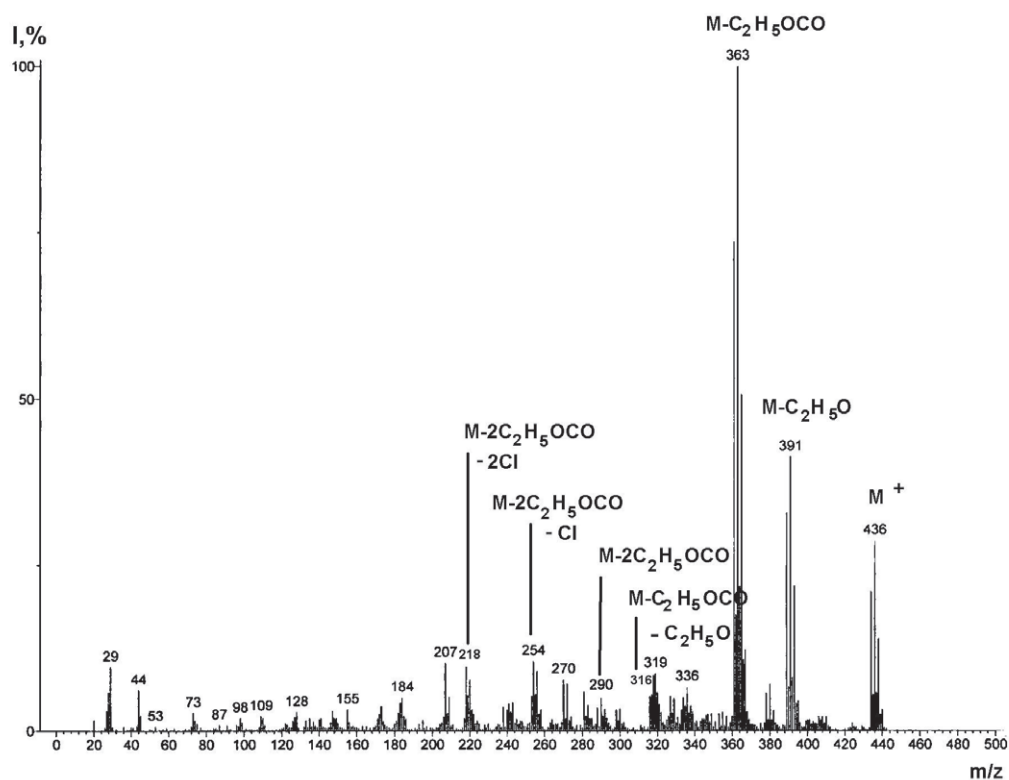


Рис. 8. Масс-спектр диэтилового эфира тетрачлорбифенилдикарбоновой кислоты  $C_{12}H_4Cl_4(COOC_2H_5)_2$

В масс-спектрах эфиров ПХБК, содержащих две  $C_2H_5OCO$ -группы (зарегистрировано 21 производное), относительная интенсивность пиков молекулярных ионов уменьшается с увеличением числа атомов хлора в молекуле эфира ПХБК и составляет 10-40 %. Также присутствуют пики ионов  $[M-C_2H_4]^+$  и  $[M-C_2H_5O]^+$ . В случае диэтилового эфира дихлорбифенилдикарбоновых кислот базовым пиком в масс-спектре является

пик иона  $[M-C_2H_5O]^+$ , для диэтиловых эфиров три- и тетрачлорбифенилдикарбоновых кислот - пик иона  $[M-C_2H_5OCO]^+$ , для диэтилового эфира пентачлорбифенилдикарбоновой кислоты - пик иона  $[M-C_2H_5OCO-C_2H_4]^+$ . Далее во всех случаях происходит уход второй  $C_2H_5OCO$ -группы и затем последовательно уходят атомы Cl. На рис. 8 представлен масс-спектр диэтилового эфира тетрачлорбифенилдикарбоновой кислоты.

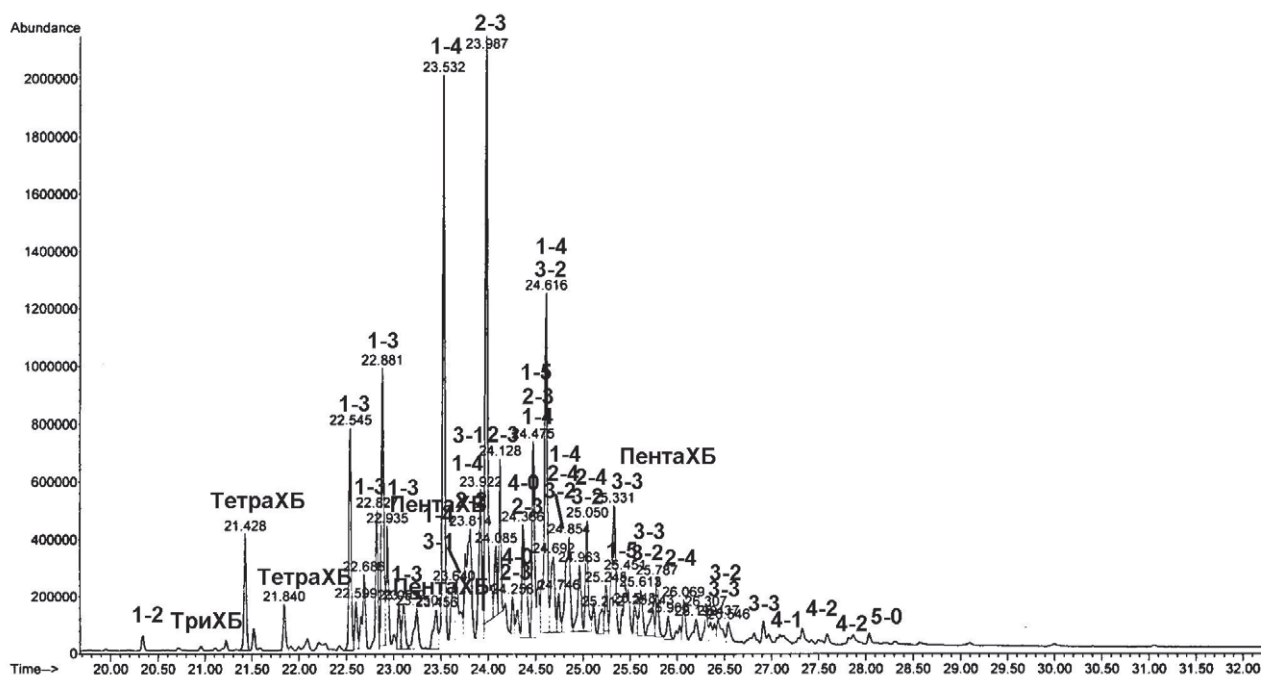


Рис. 9. Хроматограмма карбонилированной смеси ПХБ, этерифицированной 2,2,2-трифторэтанолом (номера 2,2,2-трифторэтиловых эфиров ПХБК даны в табл. 1)

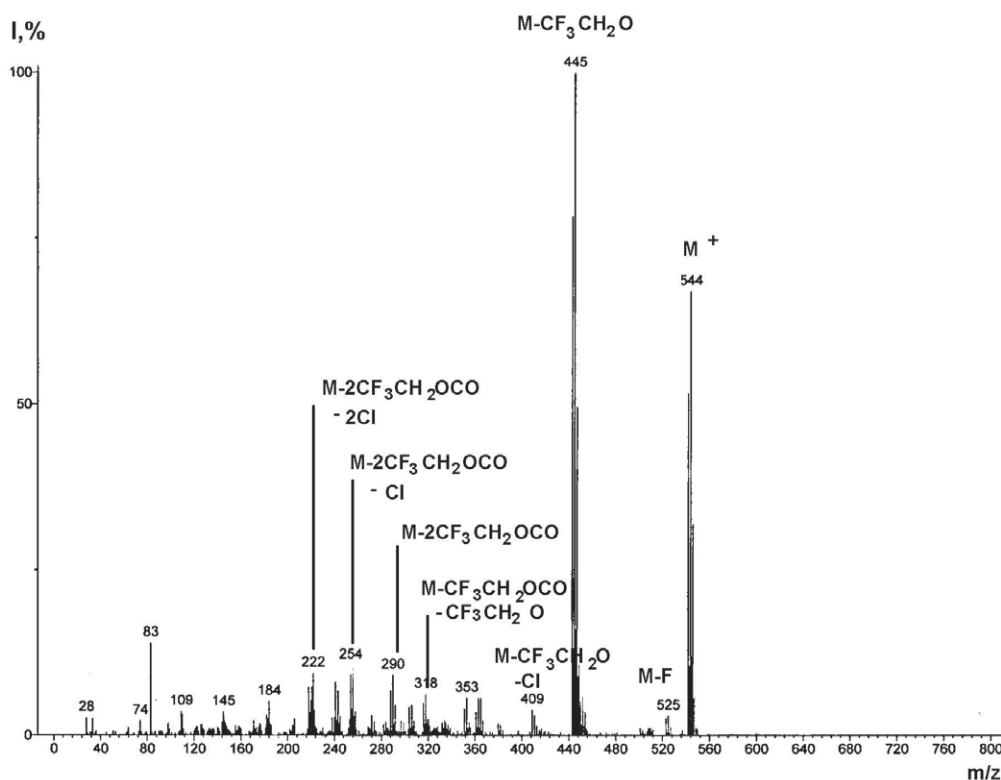


Рис. 10. Масс-спектр ди-2,2,2-трифторэтилового эфира тетрахлорбифенилдикарбоновой кислоты  $C_{12}H_4Cl_4(COOC_2H_2F_3)_2$

В случае эфиров ПХБК, содержащих три, четыре или пять  $C_2H_5OCO$ -группы (зарегистрировано 13, 4 и 1 производных, соответственно), фрагментация молекулярного иона происходит аналогично распаду диэтиловых эфиров ПХБК. Сначала последовательно происходит отрыв всех  $C_2H_5OCO$ -группы, затем атомов Cl. Базо-

вым пиком, в основном, является пик, образующийся при отрыве одной  $C_2H_5OCO$ - группы.

При анализе продуктов взаимодействия ПХБК с 2,2,2-трифторэтанолом на хроматограмме регистрировалось 65 пиков эфиров (рис. 9). Пики на хроматограмме менее разрешены и перекрываются. Практически во всех случаях проис-



Таблица 2

Оценка относительного содержания продуктов в этерифицированной карбонилированной смеси ПХБ по площадям пиков

Название или номер продукта	Содержание продуктов, %		
	этерификация метанолом	этерификация этанолом	этерификация 2,2,2-трифторэтанолом
<b>ТриХБ</b>	0.81	0.82	0.81
<b>ТетраХБ</b>	2.11	2.10	2.15
<b>ПентаХБ</b>	1.09	1.06	1.03
<b>1-2</b>	0.82	0.85	0.80
<b>1-3</b>	12.64	12.46	12.57
<b>1-4</b>	27.60	27.88	27.33
<b>1-5</b>	6.08	6.14	5.97
<b>1-6</b>	1.85	1.79	1.83
<b>2-1</b>	0.34	0.31	0.34
<b>2-2</b>	5.21	5.22	5.11
<b>2-3</b>	19.34	19.56	19.64
<b>2-4</b>	9.68	9.53	9.77
<b>2-5</b>	0.20	0.25	0.22
<b>3-1</b>	0.73	0.87	0.84
<b>3-2</b>	7.33	6.92	7.26
<b>3-3</b>	3.12	3.16	3.29
<b>4-0</b>	0.20	0.26	0.24
<b>4-1</b>	0.45	0.43	0.45
<b>4-2</b>	0.26	0.24	0.25
<b>5-0</b>	0.14	0.15	0.10

ходило создание нескольких производных. 2,2,2-Трифторметилловые эфиры ПХБК элюируются с меньшими временами удерживания, чем метилловые эфиры ПХБК. Значения молекулярных и базовых ионов всех 2,2,2-трифторэтиловых эфиров ПХБК представлены в табл. 1.

В масс-спектрах эфиров, имеющих одну  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}$ -группу (зарегистрировано 34 производных), пики молекулярных ионов обладают максимальной относительной интенсивностью. Регистрируются пики ионов  $[\text{M-F}]^+$  с относительной интенсивностью 3-5 %, а в некоторых масс-спектрах присутствуют пики ионов  $[\text{M-CF}_3]^+$  с относительной интенсивностью до 15 %. Основная фрагментация молекулярного иона происходит путем последовательного отрыва  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$ -группы, затем  $\text{CO}$ -группы, а далее атомов  $\text{Cl}$ . Пики ионов  $[\text{M-CF}_3\text{CH}_2\text{O}]^+$  обладают относительной интенсивностью 60-95 %, причем интенсивность пиков увеличивается с увеличением числа атомов хлора в молекуле эфира ПХБК.

В масс-спектрах ди-2,2,2-трифторэтиловых эфиров ПХБК (зарегистрировано 22 производных) пик молекулярного иона имеет среднюю относительную интенсивность (60-65 %), базовым же является пик, образующийся при отрыве одной  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$ -группы. Далее происходит отрыв  $\text{CO}$ -группы и второй  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}$ -группы, а затем - атомов  $\text{Cl}$ . На рис. 10 представ-

лен масс-спектр ди-2,2,2-трифторэтилового эфира тетрахлорбифенилкарбонической кислоты.

Если в эфирах ПХБК присутствует три, четыре или пять  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}$ -группы (зарегистрировано 12, 5 и 1 производных, соответственно), распад молекулярного иона идет аналогичным образом как и для соединений, имеющих две  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}$ -группы. Базовым также является пик, образующийся при отрыве одной  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$ -группы.

Оценку относительного содержания продуктов в этерифицированной карбонилированной смеси ПХБ проводили по методу внутренней нормализации (табл. 2). Установлено, что в исследуемой смеси суммарная площадь пиков оставшихся три-, тетра- и пентахлорбифенилов составила 4 % от общей суммы площадей пиков продуктов. В наибольшем количестве в смеси содержатся моноалкиловые эфиры полихлорбифенилмонокарбонических кислот, суммарная площадь пиков таких эфиров составила около 50 % от общей суммы площадей пиков продуктов. Сумма площадей пиков диалкиловых эфиров полихлорбифенилдикарбонических кислот составила 35 %, около 12 % - триалкиловых эфиров полихлорбифенилтрикарбонических кислот, 1 % - тетраалкиловых эфиров полихлорбифенилтетракарбонических кислот и 0.1 % - пентаалкилового эфира бифенилпентакарбонической кислоты.

## Выводы

С помощью метода ГХ-МС изучен состав смеси, образующейся при каталитическом карбонилировании смеси ПХБ марки «Совол». Показано, что в смеси остаётся небольшое количество три-, тетра- и пентахлорбифенилов.

При прямом ГХ-МС анализе карбонилированной смеси ПХБ регистрируются оставшиеся непрореагировавшие ПХБ и продукты только ди- и тетракарбонилирования ПХБ в виде их ангидридов.

Проводили реакцию этерификации карбонилированной смеси ПХБ метанолом, этанолом или 2,2,2-трифторэтанолом. Показано, что область элюирования этиловых эфиров ПХБК сдвигалась в сторону больших времен удерживания, чем область элюирования метиловых эфиров ПХБК, а 2,2,2-трифторметиловые эфиры ПХБК, наоборот, элюируются с меньшими временами удерживания, чем метиловые эфиры ПХБК. Порядок элюирования всех сложных эфиров ПХБК одинаков и зависит от числа сложноэфирных группировок, то есть сначала элюируются эфиры кислот с одной карбоксильной группой, затем с двумя и т. д.

Изучены масс-спектры всех регистрируемых соединений и установлены особенности фрагментации исследуемых сложных эфиров ПХБК в условиях электронной ионизации. Показано, что основным направлением распада молекулярных ионов является последовательный отрыв сложноэфирных группировок, а затем атомов хлора.

Установлено, что в карбонилированной смеси ПХБ, кроме непрореагировавших ПХБ, присутствуют ПХБК с различным содержанием карбоксильных групп и атомов хлора. В наибольшем количестве в смеси содержатся полихлорбифенилмонокарбоновые кислоты, несколько меньше – полихлорбифенилдикарбоновые кислоты, также присутствуют полихлорбифенилтри- и -тетракарбоновые кислоты и бифенилпентакарбоновая кислота.

Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения РАН (проект № 09-С-3-1016).

## Литература

1. Майстренко В.Н., Ключев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. 323 с.
2. Горбунова Т.И., Салоутин В.И., Чупахин О.Н. Химические методы превращений полихлорбифенилов // Успехи химии. 2010. Т. 79, № 6. С. 565-586.
3. Получение ароматических кислот и утилизация диоксиноподобных диэлектриков полихлорбифенилов карбонилированием арилгалогенидов / Т.Е. Жеско и [др.] // Нефтехимия. 2007. Т. 47, № 4. С. 1-4.
4. Каталитическое карбонилирование – новый способ утилизации полихлорбифенилов / В.П. Боярский [др.] // Катализ в промышленности. 2009. № 3. С. 40-46.
5. Березкин В.Г. Химические методы в газовой хроматографии. М.: Химия, 1980. 256 с.
6. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. Практическое руководство. С.-Пб.: Теза, 1999. 622 с.
7. Кириченко В.Е., Первова М.Г., Промышленникова Е.П., Пашкевич К.И. Идентификация изомерных полихлорированных бифенилов в техническом продукте «Совол» // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4, № 1. С. 41-44.
8. Боярский В.П. Кобальткатализируемое карбонилирование малоактивных арилгалогенидов. Дис. ... д-ра техн. наук. С.-Пб., 2008. 236 с.
9. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986. 312 с.
10. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.
11. Неницеску К.Д. Органическая химия. Т. 1. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 1047 с.

## THE INVESTIGATION OF ESTERS OF POLYCHLOBIPHENYLCARBOXYLIC ACIDS BY GAS CHROMATIGRAPHY/MASS-SPECTROMETRY

*M.G. Pervova, M.A. Samorukova, A.V. Mekhaev, Yu.G. Yatluk, V.I. Saloutin*

*I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch RAS  
620990, Yekaterinburg, S. Kovalevskoy/Academicheskaya St., 22/20  
[pervova@ios.uran.ru](mailto:pervova@ios.uran.ru)*

The polychlorobiphenylcarboxylic acids (PCBA) were obtained by carbonylation of polychlorinated biphenyls (PCB) (technical mixture Sovol). A gas chromatography behavior and mass spectra of methyl, ethyl and 2,2,2-trifluoroethyl esters of these acids were studied. It was found that a fragmentation (electron ionization) of molecular ions is, firstly, a sequence of esters groups loss and then of chlorine atoms. It was showed that the PCBA contained from 1 to 5 carboxylic groups.

**Keywords:** polychlorinated biphenyls, polychlorobiphenylcarboxylic acids, gas chromatography, mass-spectrometry.