

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ОЗОНОБЕЗОПАСНОГО ФРЕОНА ФОЛ-62 ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

О.В. Князькина, *М.В. Михеев, *В.В. Якишин, В.Ф. Травкин

*ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии»

М

етодом хроматомасс-спектрометрии изучен состав озонобезопасного фреона ФОЛ-62, полученного фторированием обедненным гексафторидом урана UF_6 .

В связи с подписанием в 1987 году Монреальского протокола о прекращении производства и потребления озоноразрушающих веществ под запрет попали промышленные хладагенты (хладоны), относящиеся к классу фторхлорсодержащих углеводородов. Это привело к поиску новых озонобезопасных хладонов, имеющих низкие озоноразрушающие потенциалы (ODP). К числу подобных соединений можно отнести продукт ФОЛ-62, представляющий собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров перфтор-(4-метилпентена-2). Состав продукта и его озоноразрушающие и токсикологические свойства зависят от способа получения и очистки хладона и требуют специального рассмотрения.

Наиболее распространенным методом получения озонобезопасных фреонов является фторирование органических соединений элементарным фтором, фтористым водородом или фторидами металлов. С практической точки зрения перспективным представляется применение в качестве фторирующего агента обедненного гексафторида урана UF_6 , который образуется в ядерной технологии на стадии разделения изотопов урана. В настоящее время в России накоплено несколько сот тысяч тонн этого продукта, который практически не содержит примесей и обладает высокой реакционной способностью в процессах фторирования. Использование обедненного UF_6 в качестве фторирующего агента в органическом синтезе [1] открывает практические перспективы получения самых разных фторорганических соединений, в том числе и продукта ФОЛ-62.

В связи со специфическими физико-химическими свойствами UF_6 в реакциях фторирования, многие реакции с его участием протекают по механизмам, отличным от реакций фторирования элементарным фтором и фтористым водородом. В результате состав образующихся примесей и их содержание требуют специального рассмотрения с использованием современных физико-

химических методов анализа.

Одним из наиболее перспективных направлений анализа является применение метода хроматомасс-спектрометрии, где возможно провести идентификацию фреона ФОЛ-62 и определить строение образующегося продукта и сопутствующих примесей. Это позволит определить озоноразрушающие и токсикологические характеристики продукта, что особенно важно при разработке технических условий (ТУ) на его производство.

Экспериментальная часть

Для исследований использовали опытные партии продукта ФОЛ-62, представляющего собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров перфтор-(4-метилпентена-2), а также промышленные образцы хладона-113 и хладона-122а с содержанием основного вещества не менее 99%. Пробы для качественного анализа готовились растворением в эталонном изооктане. Хроматографическое разделение осуществляли на газовом хроматографе Varian 3900, снабжённом малополярной колонкой Factorfour VF-5ms длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм. Скорость газа-носителя (He) составляла 1 см³/мин, температура инжектора 150°C, температура термостата колонки была установлена на уровне 40°C. Такие условия оказались оптимальными как с точки зрения хроматографического разделения, так и простоты поддержания рабочего режима. Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре Saturn-2100T с детектором типа квадрупольная ловушка. Для управления приборами и обработки результатов использовали программное обеспечение Varian MS Workstation Version 6.

Обсуждение результатов

Качественный анализ хроматографируемых веществ проводили:

- 1) сравнением полученных для каждого компонента масс-спектров со спектрами, представленными в библиотеке NIST 05 (библиотечный поиск);
- 2) сравнением масс-спектров компо-

нентов анализируемой смеси с масс-спектрами образцов чистых веществ (в случае отсутствия библиотечных данных);

3) на основании анализа масс-спектра и восстановлении структуры молекулы по ее

фрагментам;

4) по временам удерживания компонентов.

Типичная хроматограмма продукта ФОЛ-62 приведена на рис. 1.

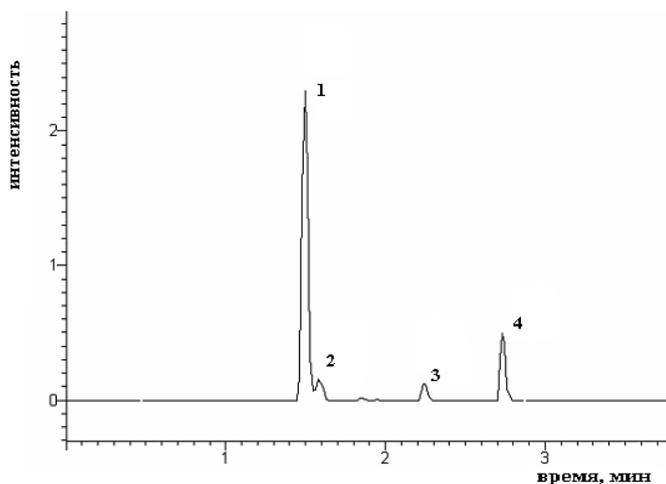


Рис. 1. Хроматограмма продукта ФОЛ-62, полученная на колонке Factorfour VF-5ms, в изотермическом режиме (40°C).

Как видно из представленных результатов, на хроматограмме помимо основного вещества можно заметить и несколько менее интенсивных пиков примесей. Самый интенсивный на хроматограмме пик № 1 очевидно принадлежит перфтор-(4-метил-пентену-2), однако масс-спектр этого соединения отсутствует в библиотеке. Наиболее близкие масс-спектры имеют перфтордекалин и перфтор-(2-

метилпентен-2), являющийся структурным изомером перфтор-(4-метилпентена-2). Однако перфтордекалин характеризуется иным временем удерживания при хроматографировании в аналогичных условиях и его масс-спектр имеет существенные отличия.

Масс-спектры основного вещества (пик № 1) и изомера перфтор-(2-метилпентена-2) приведены на рис. 2.

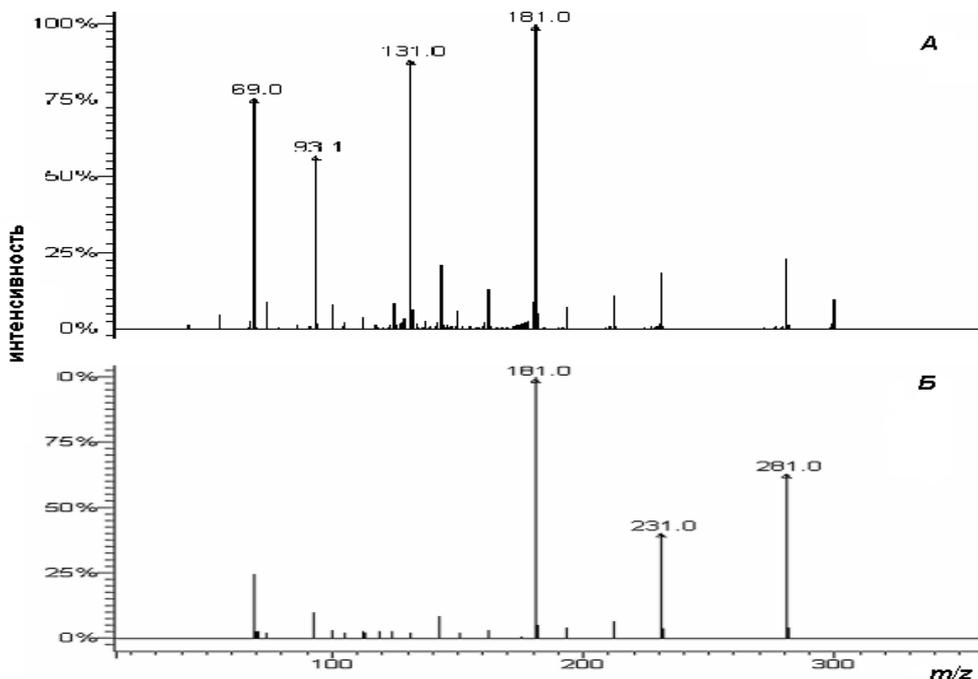


Рис. 2. Масс-спектры перфтор-(4-метилпентена-2) (основное вещество, пик № 1) (А) и перфтор-(2-метилпентена-2) (Б).

Существенным отличием масс-спектров указанных соединений является наличие в спектре (А) основного вещества интенсивных

полос, отсутствующих в спектре (Б) перфтор-(2-метилпентена-2): это интенсивный пик с m/z 131, а также достаточно заметный пик

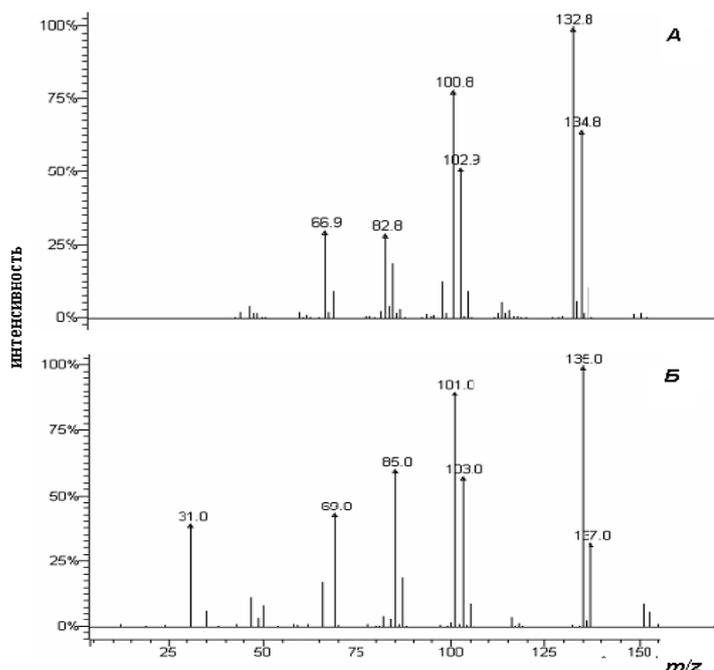
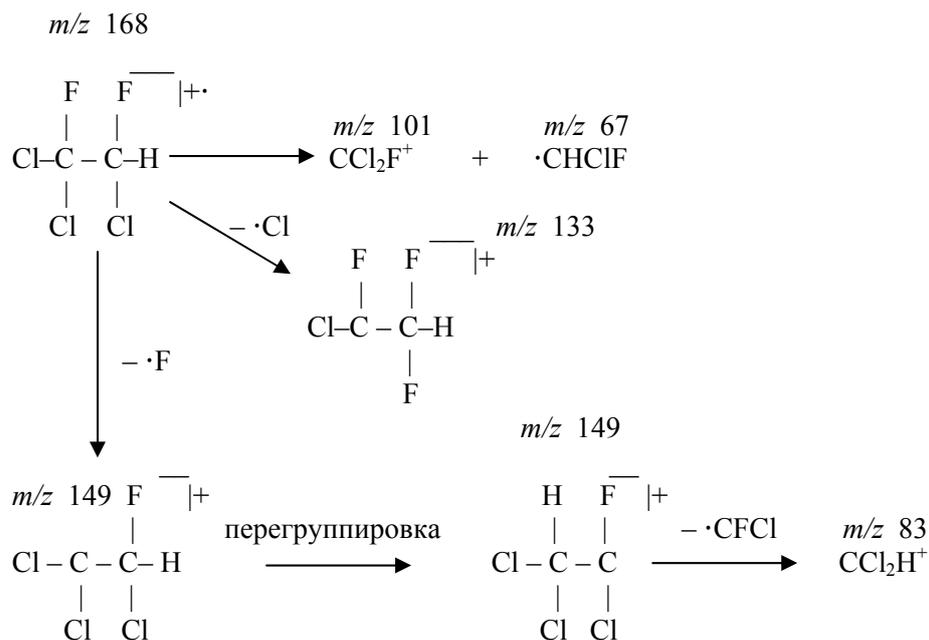


Рис. 3. Масс-спектры вещества, соответствующего пику № 4 (А), и 1,1-дихлор-1,2,2,2-тетрафторэтана (хладона 114) (Б).

Следует отметить, что в масс-спектре неизвестной примеси отсутствует сигнал, который можно было бы приписать молекулярному иону, что возможно вызвано высокой лабильностью атомов галогенов. С другой стороны, присутствие интенсивного мультиплета с m/z 133, 135, 137, а также мультиплета с m/z 149, 151, 153 может быть обусловлено выбросом из молекулярного иона радикалов хлора или фтора, соответственно. Из чего следует, что примесь имеет массу, равную 168. Кроме того, соотношение интенсивностей

сигналов Φ , $\Phi + 2$ и $\Phi + 4$ (Φ – фрагментный ион) в первом фрагменте указывает на присутствие в нём двух атомов хлора и трёх – во втором. Из этого следует, что неизвестное вещество содержит три атома хлора. Такими признаками обладают изомеры дифтортрихлорэтана. Для проверки этого предположения и уточнения строения было проведено восстановление структуры анализируемого вещества на основании его масс-спектра. Фрагментация молекулы дифтортрихлорэтана может быть представлена следующей схемой:



Как видно из данной схемы, помимо выброса хлора с образованием фрагмента с m/z 133, одним из основных вариантов фрагментации молекулярного иона является разрыв углеродного каркаса с образованием ионов с m/z 67 и 101, которые содержат один и два атома хлора, соответственно. Образование подобных фрагментов указывает на то, что данная примесь является 1,2-дифтор-1,1,2-трихлорэтаном (хладон-122а). Другим вариантом является выброс фтора. После чего в нестабильном фрагменте с m/z 149 происходит перегруппировка с переносом атома водорода, и при дальнейшем разрыве связи С–С образуется ион с m/z 83.

Для подтверждения правильности идентификации исследованных образцов провели хроматомасс-спектрометрические исследования каждого компонента смеси. Было установлено полное совпадение как масс-спектров,

так и времён удерживания, что подтверждает правильность качественного анализа.

Таким образом, установлено, что анализируемые образцы продукта ФОЛ-62 содержат заметные количества хлорсодержащих соединений – относительно безопасного хладона-122а и хладона-113, представляющего опасность для озонового слоя. Достоверность качественного анализа указанных смесей масс-спектрометрическим методом основана на библиотечном поиске, составлении и анализе схем фрагментации и сопоставлении масс-спектров анализируемых смесей с масс-спектрами компонентов, а также на сравнении времен удерживания компонентов хроматографируемых смесей.

Полученные результаты могут быть использованы для создания методик определения озонопасных веществ во фторсодержащих растворителях.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Орехов, В. Т. Использование обедненного гексафторида урана в органическом синтезе / В. Т. Орехов, А. Г. Рыбаков, В. В. Шаталов. – М. : Энергоатомиздат, 2006. – 256 с.
2. Галаничева, М. Е. Разработка рецептур озонобезопасных галогенсодержащих смесевых растворителей : дис...канд. техн. наук. 05.17.02 : Галаничева Марина Евгеньевна. – ФГУП ВНИИХТ, Москва, 2004. – 159 с.
3. Хмельницкий, Р. А. Масс-спектрометрия загрязнений окружающей среды / Р. А. Хмельницкий, Е. С. Бродский. – М. : Химия, 1990. – 184 с.
4. Полякова, А. А. Масс-спектрометрия в органической химии / А. А. Полякова, Р. А. Хмельницкий. – Л. : Химия, 1972. – 367 с.
5. Лебедев, А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А.Т. Лебедев. – М. : Бином, 2003. – 493 с.