

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения
Российской академии наук

На правах рукописи

ГОРБУНОВА Татьяна Ивановна

**ПОЛИХЛОРИРОВАННЫЕ БИФЕНИЛЫ
В РЕАКЦИЯХ ЗАМЕЩЕНИЯ**

02.00.03 – Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора химических наук

Научный консультант:

доктор химических наук,

академик РАН

Чупахин О.Н.

Екатеринбург – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Химические методы превращений полихлорированных бифенилов (обзор литературы)	14
1.1. Восстановительное дехлорирование	16
1.2. Заместительное дехлорирование	50
1.3. Окислительные методы	62
1.4. Электрохимические методы	67
1.5. Электрофильное ароматическое замещение	70
Заключение к главе 1	72
Глава 2. Полихлорированные бифенилы в реакциях нуклеофильного замещения	81
2.1. Квантово-химическое обоснование реакционной способности конгенов полихлорбифенилов	81
2.2. Анализ взаимодействия конгенов полихлорбифенилов с метоксидом натрия с учетом квантово-химических расчетов	85
2.3. Термодинамическое моделирование взаимодействия конгенов полихлорбифенилов с метоксидом натрия	102
2.4. Взаимодействия конгенов полихлорбифенилов с полиэтаноламинами в присутствии щелочи	118
2.4.1. Реакция ПХБ с 2-аминоэтанолом	118
2.4.2. Реакции ПХБ с ди- и триэтаноламином	120
2.5. Взаимодействия конгенов полихлорбифенилов с полиолами в присутствии щелочи	137
2.5.1. Реакция ПХБ с полиэтиленгликолями	137
2.5.2. Реакция ПХБ с 2,2-диметил-1,3-пропандиолом (неопентилгликолем)	140
2.5.3. Реакция ПХБ с триметилпропаном	145
2.6. Взаимодействия конгенов полихлорбифенилов с фторсодержащими спиртами в присутствии щелочи	149
Заключение к главе 2	151
Глава 3. Полихлорированные бифенилы в реакциях электрофильного	

замещения	153
3.1. Нитрование конгенов полихлорбифенилов	153
3.2. Восстановление нитропроизводных полихлорбифенилов	164
3.3. Взаимодействие нитропроизводных полихлорбифенилов с первыми гомологами ряда этиленгликолей	168
Заключение к главе 3	169
Глава 4. Полихлорированные бифенилы в реакциях радикального типа	171
4.1. Взаимодействие хлорбензола с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия	172
4.2. Взаимодействие дихлорбензолов с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия	176
4.3. Взаимодействие трихлорбензолов с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия	179
4.4. Взаимодействие 1,2,3,4-тетра- и пентахлорбензола с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия	182
4.5. Взаимодействие монохлорбифенилов с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия	184
4.6. Взаимодействие дихлорбифенилов с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия	185
4.7. Взаимодействие трихлорбифенилов и технической смеси «Трихлорбифенил» с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия	186
Заключение к главе 4	189
Глава 5. О практическом использовании производных полихлорированных бифенилов	191
5.1. Биологическая деструкция производных полихлорбифенилов	191
5.1.1. Биоразложение водорастворимых производных полихлорбифенилов	192
5.1.2. Биоразложение нерастворимых в воде производных полихлорбифенилов	198
5.2. Присадки к промышленным маслам	203
Заключение к главе 5	207
Глава 6. Экспериментальная часть	208

Выводы	268
Заключение	270
Список сокращений и условных обозначений	273
Список литературы	275
Приложение А.1. Структурные формулы синтезированных соединений	302
Приложение А.2. Масс-спектры конгенов полихлорбифенилов и их производных	310

ВВЕДЕНИЕ

Стойкие органические загрязнители – это класс высоко опасных химических загрязняющих веществ, представляющих собой серьезную глобальную угрозу здоровью человека и окружающей среде. Впервые термин «стойкие органические загрязнители» (СОЗ) был закреплен за 16 загрязняющими веществами и их группами в Протоколе по СОЗ к Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния, подписание которого состоялось в г. Орхус (Дания, 1998 г.).

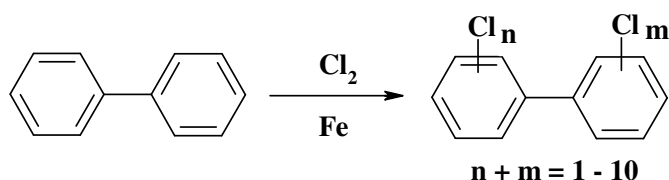
В конце 90-х г.г. прошлого столетия Программа Организации Объединенных Наций (ООН) по окружающей среде (ЮНЕП) (UNEP; United Nations Environment Programme) создала Межправительственный комитет для введения переговоров, наделенный мандатом на разработку международного документа об осуществлении международных мер в отношении некоторых СОЗ. Проведенная серия переговоров завершилась принятием Стокгольмской конвенции (2001 г.), предусматривающей сокращение или устранение выбросов в результате преднамеренного производства и использования СОЗ, а также сокращение или ликвидацию выбросов в результате их непреднамеренного производства.

В первоначальный перечень хлорсодержащих СОЗ, предусмотренный Стокгольмской конвенцией, вошло три группы химических соединений: *пестициды* (альдрин, эндрин, дильдрин, хлордан, ДДТ, токсафен, мирекс, гептахлор, гексахлорбензол), *промышленные продукты* (полихлорированные бифенилы (ПХБ)) и *побочные продукты* (полихлорированные дибензодиоксины (ПХДД) и дибензофураны (ПХДФ)). Перечисленные органические соединения составляют сегодня так называемую «грязную дюжину» и относятся к антропогенным СОЗ. Вероятно, что существующий сегодня перечень СОЗ будет расширяться.

Основными отличительными чертами антропогенных СОЗ являются персистентность в условиях окружающей среды, биоаккумуляция, устойчивость к деградации, острая и хроническая токсичность, трансграничный перенос на большие расстояния по воздуху, воде, либо с мигрирующими видами и др.

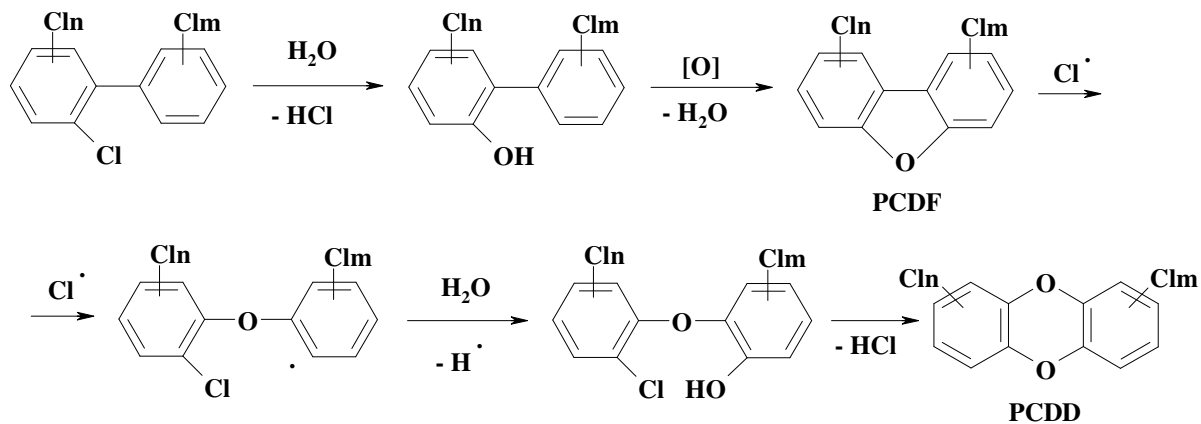
ПХБ в ряду СОЗ занимают особое место, так как они являются одними из самых распространенных антропогенных загрязнителей. Производство и использование ПХБ началось с 1929 г. С тех пор и до прекращения их промышленного выпуска в мире было произведено более 1 млн. т ПХБ. Их получали посредством хлорирования бифенила в присутствии железной стружки (Схема 1). Степень хлорирования бифенила зависит от продолжительности реакции, которая составляет от 12 до 36 ч. Реакция хлорирования проходит неспецифически, поэтому конечный продукт содержит смесь большого числа индивидуальных ПХБ.

СХЕМА 1.



Обладая уникальными теплофизическими и диэлектрическими свойствами, ПХБ использовались во всех промышленно развитых странах с конца 20-х годов прошлого столетия. В 70-х годах XX века установлено, что ПХБ являются токсичными соединениями, обладают длительным периодом полураспада в условиях окружающей среды, способны к трансграничному переносу на большие расстояния по воздуху, воде и пищевым цепям, а в условиях хранения и эксплуатации являются источниками еще более токсичных соединений – полихлордибензодиоксинов (ПХДД) и полихлордибензофуранов (ПХДФ) (Схема 2).

СХЕМА 2.



По решению Стокгольмской конвенции (2001 г.) ПХБ, ранее причисленные к СОЗ, должны быть изъяты из эксплуатации до 2015 г., а до 2025 г. – уничтожены. Российская Федерация ратифицировала данный документ в 2011 г.

Исследования по поиску наиболее эффективных путей уничтожения ПХБ развиваются уже более трех десятилетий. Однако проблема выбора методов утилизации техногенных ПХБ для многих государств до сих пор остается актуальной задачей.

Сегодня единственным технологически развитым и эффективным способом уничтожения ПХБ можно считать их сжигание с использованием ракетного двигателя. Этот метод имеет ряд жестких технологических требований и является энергозатратным, и поэтому утилизировать все количества наработанных в мире ПХБ с помощью сжигания не удастся. Необходимо развитие и привлечение других методов.

Альтернативными сжиганию являются пиротехнические и плазменные технологии, электрохимические, микробиологические и химические способы обезвреживания ПХБ. Пиротехнические методы развиты недостаточно и не имеют достоверной экологической экспертной оценки. Плазменные технологии нацелены на уничтожение остатков ПХБ, находящихся внутри электротехнического оборудования, и являются энергозатратными. Электрохимические методы обезвреживания ПХБ протекают в растворах, содержащих малые концентрации этих СОЗ, а их реализация до сих пор сопряжена с поиском наиболее эффективных электродов. Микробиологические методы ограничены по причине высокой гидрофобности высокохлорированных ПХБ и пригодны, в основном, для уничтожения низкохлорированных конгенов ПХБ.

Сегодня наиболее оправданными и перспективными являются химические методы обезвреживания ПХБ. Анализ мировых достижений в этой области показывает, что исследования последних лет нацелены, в основном, на развитие методов восстановительного дехлорирования техногенных ПХБ с использованием различных восстановительных систем и катализаторов. Значительный толчок эта область приобрела в связи с возможностью синтеза наноразмерных металлов, их оксидов и сплавов. Бесспорно, представленные сегодня достижения значительны, особенно в области использования палладиевых катализаторов. Имеются данные о 100 %-ном удалении атомов хлора из конгенов ПХБ и их технических смесей («Делор 103», «Арохлор 1242» и др.), разработаны методики получения из ПХБ бифенила,

дициклогексила и нехлорированных моноароматических производных. Вместе с тем, для обезвреживания всех имеющихся запасов ПХБ необходимы огромные количества дорогостоящих катализаторов и развитие методов их регенерации, реализация реакций дехлорирования осуществляется в растворах, и, вряд ли, использование только восстановительного дехлорирования поможет справиться с задачей обезвреживания всех имеющихся ПХБ.

В этой связи исследование других типов химических взаимодействий ПХБ является **актуальным и своевременным**, поскольку фундаментальные знания о них в литературе практически отсутствуют, а изучение новых процессов с участием ПХБ может служить основой для разработки схем их обезвреживания двухстадийным способом: на первой стадии осуществляется химическая трансформация ПХБ (предподготовка), а на второй – непосредственное уничтожение производных ПХБ. Это оправдано в случае применения на второй стадии, например, микробиологических методов. Другое возможное направление химической переработки ПХБ - синтез новых материалов, полезных для практики.

Разрабатывая и изучая новые методы трансформации конгенов ПХБ необходимо учитывать известные данные о высокой вероятности образования ПХДД и ПХДФ из ПХБ в процессах, протекающих в интервале температур от 200 до 2000 °С. В связи с этим все рассмотренные в настоящей работе методы химической функционализации ПХБ выполнены при температурах ниже 200 °С.

Цель работы – исследование реакционной способности конгенов полихлорированных бифенилов в процессах нуклеофильного и электрофильного замещения, реакциях радикального типа как разработка новых методов химической модификации техногенных полихлорбифенилов для их обезвреживания.

Исследования проведены в перечисленных ниже **основных направлениях**:

1. поиск дескрипторов для оценки реакционной способности конгенов ПХБ в процессах нуклеофильного и электрофильного замещения;
2. разработка методов нуклеофильного замещения ароматически связанных атомов хлора в конгенерах ПХБ на алкоксигруппы, образованных *in situ* из одноатомных спиртов и полиолов;
3. исследование процесса электрофильного замещения в конгенерах ПХБ на примере реакции нитрования;

4. разработка метода перфторалкилирования конгенов ПХБ в условиях радикального процесса в водной среде;
5. исследование микробиологической деструкции и поиск практических приложений производных ПХБ.

Научная новизна

Посредством квантово-химических расчетов, выполненных с использованием пакета Gaussian 09 в приближении теории функционала плотности в базисе RB3LYP\6-31G(d) в газовой фазе, охарактеризована реакционная способность конгенов ПХБ во взаимодействиях по механизму нуклеофильного замещения. Установлено, что конгены ПХБ относятся к типу жестких кислот, а их взаимодействия с нуклеофилами являются зарядово контролируемыми. Впервые установлены вероятностные углеродные центры ароматических связей C-Cl в конгенерах ПХБ для первичной атаки нуклеофила.

С помощью термодинамического моделирования (ТДМ) впервые проведено исследование реакционной способности конгенов ПХБ во взаимодействии с метоксидом натрия в среде ДМСО в интервале температур от 0 до 170 °С при общем давлении 1 атм и установлено, что высокохлорированные конгены обладают более высокой реакционной способностью по сравнению с низкохлорированными, а формирование состава продуктов зависит от количества вводимого в реакцию метоксида натрия. Согласно ТДМ наиболее вероятными продуктами в условиях реакции являются соединения исчерпывающего замещения атомов хлора в конгенерах ПХБ на метоксигруппы. Полученные расчетные данные сравнены с экспериментальными и установлено, что для синтеза бесхлорных полиметоксипроизводных бифенила необходимо ужесточение реакционных условий: температура проведения процесса - выше 170 °С, давление - более 1 атм, что является недопустимым по причине возможного образования ПХДД и ПХДФ.

Впервые исследованы взаимодействия конгенов ПХБ с нуклеофильными реагентами (алкоголями и спиртами в присутствии щелочи). Установлено, что, кроме основного процесса замещения ароматически связанных атомов хлора на алкоксигруппы, конкурирующим процессом в реакциях конгенов ПХБ со спиртами в присутствии щелочи является обмен атомов хлора на гидроксигруппу. Показано, что одноатомные спирты, полиэтиленгликоли и триметилпропан не обеспечивают исчерпывающую конверсию конгенов ПХБ в условиях реакции в отличие от 2,2-диметил-1,3-пропандиола (неопентилгликоля).

Впервые исследована реакция нитрования конгенов ПХБ с количеством атомов хлора от 1 до 6, и установлено, что в условиях полной конверсии возможно получение от моно- до тетранитропроизводных. Количество введенных нитрогрупп находится в обратной зависимости от количества атомов хлора в структурах ПХБ: чем меньше атомов хлора, тем более глубокое нитрование конгенера протекает. Установлено влияние расположения атомов хлора в низкохлорированных конгенерах ПХБ на результат нитрования.

Впервые изучены радикальные процессы конгенов ПХБ под действием калийной соли перфторкарбоновой кислоты в присутствии персульфата калия в водной среде. Реакционная способность конгенов ПХБ сравнена с реакционной способностью соответствующих полихлорированных бензолов. Показано, что основными продуктами в данных реакциях являются (поли)перфторалкилированные хлорароматические соединения. Установлено, что с увеличением степени хлорирования ароматических соединений их конверсия в условиях реакции уменьшается в ряду *моноклор- > дихлор- > трихлор- > тетрахлор- > пентахлорированные* бензолы и бифенилы.

Показана принципиальная возможность деструкции алкокси- и гидроксипроизводных ПХБ под действием бактериального штамма *Rhodococcus wratislaviensis* КТ112-7, и установлено, что накопление токсичных веществ за время микробиологической деградации производных ПХБ отсутствует.

Найдено, что производные ПХБ, синтезированные в реакции нуклеофильного замещения под действием высших полиэтиленгликолей в присутствии щелочи, не обладают острой токсичностью.

Практическая ценность

Большая часть экспериментальных работ проведена с использованием реальных отечественных коммерческих смеси ПХБ марок «Совол» и «Трихлорбифенил».

Впервые разработаны одностадийные методы химической функционализации конгенов ПХБ, основанные на реакциях нуклеофильного замещения, электрофильного замещения и радикального типа и приводящие к снижению содержания атомов хлора в молекулах ароматических производных.

В условиях реакции нуклеофильного замещения разработаны методы получения водорастворимых и нерастворимых в воде производных технических ПХБ марки «Совол». Показано, что оба типа производных подвергаются микробиологической

деградации с образованием нетоксичных соединений. Для нерастворимых в воде производных ПХБ найдены поверхностно-активные вещества, осуществляющие их доставку в бактериальную среду.

Среди смесей алкокси- и гидроксипроизводных технических ПХБ марки «Совол» найдены соединения, не обладающие острой токсичностью, что позволяет применять их в качестве присадок к промышленным маслам, которые обеспечивают увеличение нагрузки на узел трения и повышение износостойкости пары трения.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Направления химической модификации конгенов ПХБ с целью уменьшения количества атомов хлора в структурах ПХБ.
2. Зависимость реакционной способности конгенов ПХБ в реакциях нуклеофильного и электрофильного замещения от количества атомов хлора в структуре бифенила.
3. Метод перфторалкилирования конгенов ПХБ в водных средах.
4. Сочетание химических и микробиологических методов для обезвреживания техногенных ПХБ.

Апробация работы

Основные результаты исследований представлены на международных выставках-конференциях «Уралэкология-Техноген» (Екатеринбург, 1998, 1999, 2001, 2002 г.г.), на конференции молодых ученых и специалистов «Экология-98» (Архангельск, 1998 г.), на научно-практической конференции «Экологические проблемы промышленных регионов» (Екатеринбург, 2003, 2004 г.г.), на 7-ом международном семинаре «Научный прогресс в химии: гетероциклы, катализ и полимеры как движущая сила» (ISTS SAC) (Екатеринбург, 2004 г.), на VII, XI и XIV молодежных школах-конференциях по органической химии (Екатеринбург, 2004, 2008, 2011 г.г.), на II съезде ВМСО, Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (Москва, 2005 г.), на Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Краснодар, 2010 г.), на VIII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2011» (Архангельск, 2011 г.), на XI Всероссийской научно-технической конференции «Приоритетные направления развития науки и технологий» (Тула, 2012 г.), на молодежной школе-конференции "Актуальные аспекты современной

микробиологии" (Москва, 2012 г.), на Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Новочебоксарск, 2012 г.), на Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2013. 2014 г.г.) и на .II съезде аналитиков (Москва, 2013 г.).

Работа выполнена как часть плановых научно-исследовательских работ, проводимых в ИОС УрО РАН, в рамках Программы «Урал», по темам «Научные основы переработки техногенных образований: полихлорбифенилов, полимерных материалов и отходов производства в технически перспективные материалы» (гос.рег. № 01.2.00950744), «Формирование новых подходов к проблемам обезвреживания стойких органических загрязнителей, а также переработки возобновляемого органического сырья для получения нетоксичных материалов» (гос.рег. № 01201252810) и по проектам «Разработка фундаментальных основ интегрированных адсорбционных каталитических и микробиологических методов для охраны окружающей среды» (гос.рег. № 01.2.00950742), «Химическая функционализация галогенорганических субстратов как метод подготовки для микробиологической трансформации» (гос.рег. № 01201252808), при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 01-03-96447-а_p, № 08-03-99045-офи_p).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 55 работ, среди которых 1 монография, 1 глава в монографии, 19 статей в рецензируемых журналах (из них – 18 по списку ВАК), 10 статей в сборниках, 21 публикация в сборниках тезисов докладов и 3 патента РФ на изобретения.

Личный вклад автора

На всех этапах автор принимал непосредственное участие в постановке задач, в выборе объектов и методов исследования, в разработке методик исследования, в обсуждении и обобщении полученных результатов, вся экспериментальная часть работы по синтезу производных ПХБ выполнена автором самостоятельно.

Автор выражает свою признательность академику О.Н. Чупахину и профессору В.И. Салоутину за поддержку исследований и помощь в постановке задач и в обсуждении результатов; с.н.с. М.Г. Первой за идентификацию всех производных ПХБ в условиях ГХ-МС; а также всем соавторам: А.Я Запелову, Ю.О. Субботиной,

В.Е. Кириченко, О.В. Коряковой, О.Н. Забелиной (ИОС УрО РАН); Т.В. Куликовой, А.В. Майоровой, К.Ю. Шуняеву (ИМЕТ УрО РАН); Е.Б. Трушиной, С.В. Павлышко (ИМАШ УрО РАН); Д.О. Егоровой, В.А. Демакову (ИЭГМ УрО РАН).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, выводов, списка литературы и двух приложений. Диссертация выполнена на 359 страницах и содержит 70 схем, 11 уравнений, 48 таблиц, 131 рисунок. Библиографический список цитируемой литературы содержит 264 наименования.

ГЛАВА 1. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

Стратегическая линия Стокгольмской Конвенции (2001 г.), разработанной в отношении СОЗ, к которым причислены ПХБ, предусматривает исключение воздействия на человека и окружающую среду этих суперэкоотоксикантов. Для ПХБ тактические шаги международного соглашения должны реализовываться в два этапа: повсеместное изъятие ПХБ и ПХБ-содержащих материалов из всех сфер производства (до 2015 г.) и полное их уничтожение (до 2025 г.).

Если выполнение первого этапа является решаемой проблемой, то осуществление полного уничтожения ПХБ и ПХБ-содержащих матриц до сих пор требует научных и технологических исследований и остается предметом дискуссии.

В опубликованном ранее обзоре [1], собравшем сведения о представленных до 1998 г. технологических методах обезвреживания (переработки) ПХБ и ПХБ-содержащих материалов, сформулирован вывод об использовании комбинации двух или более методов для рациональной переработки токсичных отходов. Выбор конкретных методик воздействия на конгенеры ПХБ определяется агрегатным состоянием материала, подлежащего обезвреживанию, концентрацией ПХБ, технологическими и экологическими особенностями осуществляемых процессов.

Способы обезвреживания ПХБ и методики их реагентной переработки, представленные в обзоре [1], достаточно разнообразны: пиролиз, окислительные методы, дехлорирование, восстановительное дехлорирование (гидродехлорирование), фотолиз, радиолиз, электрохимические и биотехнологические методы и др. Однако до сих пор нет однозначного ответа на вопрос: *«Какой из методов является наиболее технологичным и экологичным?»*.

Приоритетное положение среди методов обезвреживания ПХБ до сих пор занимает пиролиз по причинам полной минерализации ПХБ и из-за отсутствия ПХДД и ПХДФ в продуктах сжигания при проведении процесса с соблюдением правила «трех Т»: температура процесса (T) > 2000 °С, время нахождения вещества в зоне реакции - 2-3

сек (τ), высокая турбулентность (**turbulence**) [2]. Только в этих условиях пиролиза исключается образование из ПХБ еще более токсичных ПХДД и ПХДФ. Сведения о токсичности ПХДД и ПХДФ, прекурсорами которых являются ПХБ, считаются доказанными и обобщены в монографии [3]. Большая энергоемкость и колоссальный расход кислорода (4-6 т / 1 т ПХБ) в процессе сжигания позволяет утилизировать таким способом сравнительно небольшие партии высококонцентрированных ПХБ. И, вряд ли, только пиролизом можно уничтожить все наработанные в мире ПХБ (~ 1 млн. т). К тому же, значительная часть технических ПХБ находится в окружающей среде, что обязывает разрабатывать новые методы и подходы к проблемам уничтожения техногенных отходов, сконцентрированных в природных матрицах.

В последние годы исследования по проблемам обезвреживания ПХБ и ПХБ-содержащих материалов различными методами не отличаются широким разнообразием. Практически не обновляются научные сведения, посвященные сжиганию техногенных хлорароматических материалов, электрохимическим и окислительным методикам переработки ПХБ. Напротив, возросла доля исследований, изучающих процессы восстановительного и заместительного дехлорирования ПХБ. Развитие методов гидродехлорирования хлорароматических материалов связано, прежде всего, с возможностью использования новых типов катализаторов, полученных с применением наноматериалов и нанотехнологий. Методы дехлорирования ПХБ, результатом которых является образование новых С-С – связей, получают скачок в развитии благодаря применению относительно дешевых оксидов щелочноземельных металлов по сравнению со щелочными и щелочноземельными металлами. Достоинством исследований химических методов переработки ПХБ, развитых за последние 10-15 лет, является применение жесткого аналитического контроля (в основном, ГХ-МС) над протеканием побочных процессов образования ПХДД и ПХДФ.

В данной главе рассмотрены новейшие способы реагентной переработки ПХБ и ПХБ-содержащих материалов и дан их анализ в сравнении с методами, изложенными в обзоре [1]. Номенклатура конгенов ПХБ, сформированная в соответствии с требованиями Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC), представлена в Таблице 1.1. в конце данной главы (стр. 75-78). Там же находятся сведения о составе некоторых коммерческих смесей ПХБ (Таблица 1.2, стр. 79) и

данные о физических свойствах широко используемых за рубежом конгенов ПХБ марок «Арохлор» (Таблица 1.3, стр. 80).

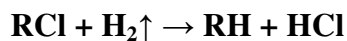
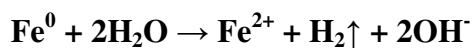
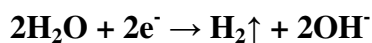
1.1. Восстановительное дехлорирование (гидродехлорирование)

Исчерпывающие сведения по проблемам гидродехлорирования ПХБ по состоянию на 2012 г. представлены в обзоре [4].

1.1.1. В присутствии катализаторов Pd

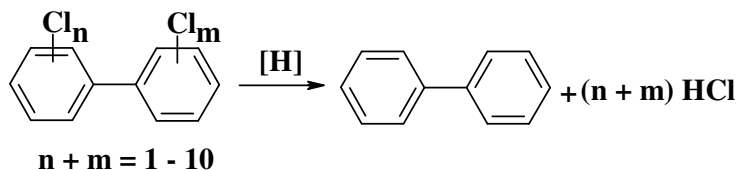
Одним из наиболее быстро развивающихся методов гидродехлорирования ПХБ является восстановительное дехлорирование с использованием модифицированных катализаторов Pd. Как правило, содержание Pd в таких катализаторах не превышает 10 % (по массе). При этом в зависимости от состава Pd-катализатора источником водорода может быть как генератор газа (или баллон с водородом), так и водород, выделяемый *in situ*. В первом случае используются Pd-катализаторы, модифицированные инертными носителями (в основном, C и SiO₂) [5-11], во втором – Pd-катализаторы, в состав которых включены активные металлы, например, Fe или Mg [12-20]. Следовательно, для успешного гидродехлорирования хлорароматических соединений в присутствии Pd-катализаторов, наполненных инертными носителями, желательны безводные условия проведения процесса, а участие в реакции восстановительного дехлорирования Pd-катализаторов с активными металлами, наоборот, требует наличия воды для образования водорода *in situ* [21]. При этом активный металл (например, Fe), находящийся в паре с Pd, является уже не катализатором, а реагентом (Схема 1.1).

СХЕМА 1.1.



Желаемый результат восстановительного дехлорирования ПХБ – получение нехлорированного продукта бифенила (Схема 1.2).

СХЕМА 1.2.



1.1.1.1. Pd-катализаторы с инертным носителем

Литературные данные по использованию катализаторов Pd на инертном носителе в реакции восстановительного дехлорирования ПХБ являются неубедительными для того, чтобы рекомендовать этот процесс для гидродехлорирования всех технических ПХБ. Это утверждение связано, во-первых, с использованием в реакциях преимущественно отдельных конгенов ПХБ, во-вторых, с результатами изученных процессов, в-третьих, с относительной дороговизной Pd-катализаторов и, наконец, с отсутствием полного извлечения продуктов гидродехлорирования с поверхности твердых пористых катализаторов из-за их адсорбции.

В исследовании [5] представлены данные о восстановительном дехлорировании первых представителей списка конгенов ПХБ - 2-, 3- и 4-хлорбифенила (ПХБ 1, ПХБ 2 и ПХБ 3 соответственно) в присутствии внешнего источника водорода и катализатора Pd/C. По данным ГХ-МС результатом реакции является незамещенный бифенил. Отмечается, что *орто*-изомер (ПХБ 1) дехлорируется гораздо медленнее, чем *мета*- (ПХБ 2) и *пара*-хлорбифенил (ПХБ 3), что объясняется совокупным влиянием стерических факторов и индуктивных электронных эффектов на процесс гидродехлорирования.

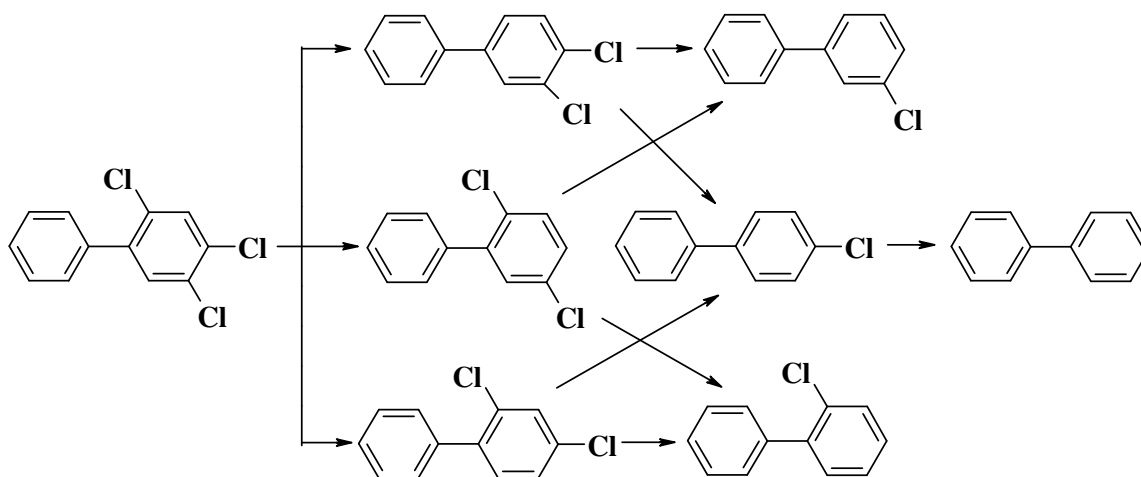
Этот порядок восстановительного дехлорирования уточняется данными исследования [6], согласно которым реакционная способность C-Cl – связей в структурах ПХБ уменьшается в ряду *мета*- > *пара*- >> *орто*-. Однако доказательство такого порядка гидродехлорирования ПХБ гетерогенной смесью $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}^a$, $\text{Pd}_{(10\%)} / \text{C}^b$ в гексане приведено на основании всего лишь двух субстратов - 2,4,5-трихлор- (ПХБ 29) и 2,5-дихлорбифенила (ПХБ 9) без учета взаимного влияния разнопозиционных атомов хлора друг на друга. Расход $\text{Pd}_{(10\%)} / \text{C}$ составляет 100 мг на 0.05 моль ПХБ 29 или ПХБ 9 (Схема 1.3).

^a водород образуется при разложении $\text{NH}_2\text{-NH}_2$;

^b здесь и далее указано процентное содержание Pd или других металлов по массе

Наибольший эффект в реакции гидродехлорирования ПХБ 29 и ПХБ 9 достигается при температуре 60 °С и/или при воздействии на реакционную массу мультимодальным или ультразвуковым генератором, позволяющем увеличить скорость основной гетерогенной реакции [6]. Применение подобной методики для очистки промышленных масел, загрязненных ПХБ, показывает успешность такой обработки, приводящей к полной очистке масел от хлорсодержащих продуктов. Выводы исследования [6] сформулированы на основании данных ГХ.

СХЕМА 1.3.



Применение катализаторов Pd на инертном носителе для гидродехлорирования реальных смесей ПХБ представлено на примере коммерческого продукта «Арохлор 1254» в присутствии Pd_(5%)/C или Pd_(5%)/SiO₂ и источника водорода [7]. Для сравнения в данной работе изучено гидродехлорирование перхлорированного декахлорбифенила (ПХБ 209). В качестве восстановителя использован водород из баллона, все процессы гидродехлорирования проведены при атмосферном давлении, что, безусловно, повышает рейтинг реализованных в исследовании экспериментальных методик. Степень дехлорирования субстратов установлена с помощью ион-селективного электрода на Cl⁻, результирующие смеси продуктов реакции не выделены.

Процессы гидродехлорирования «Арохлор 1254» и ПХБ 209 различаются температурными параметрами: для субстрата «Арохлор 1254», находящегося при нормальных условиях в жидком состоянии, стандартной является температура 130 °С, а для твердого ПХБ 209 – 230 °С [7]. Различие в агрегатном состоянии начальных

соединений в значительной мере сказывается на результатах восстановительного дехлорирования: конверсия в реакции при использовании ПХБ 209 является полной, а в случае «Арохлор 1254» наблюдается эффект испарения из реакционной массы менее хлорированных конгенов, что не позволяет составить полный материальный баланс гидродехлорирования технической смеси ПХБ. Установлено, что бифенил не является единственным продуктом в данной реакции, а процесс гидродехлорирования ПХБ сопровождается конкурирующими реакциями деструкции, приводящими к появлению в результирующих смесях низкомолекулярных соединений. Так, при восстановительном дехлорировании ПХБ 209 на Pd/C дополнительно образуется бензол, а «Арохлор 1254» в аналогичных условиях превращается в смесь, состоящую из бифенила, бензола, толуола, стирола и пропилбензола [7].

Каталитическая активность Pd-содержащих катализаторов, представленных в исследовании [7], оценивается в сравнении с модифицированными катализаторами на основе Ni. Отмечается, что все используемые катализаторы представляют собой пористые структуры с размерами пор от 10 до 50 нм. Наличие таких пор позволяет более эффективно осуществить гидродехлорирование ПХБ из-за их способности к адсорбции и десорбции находящегося в реакционной массе водорода. Экспериментальные данные позволяют установить ряд уменьшения каталитической активности следующих катализаторов: $\text{Pd}_{(0.5\%)} / \text{C} > \text{Ni}_{(3\%)} / \text{C} > \text{Ni}_{(7\%)} / \text{C} > \text{Ni}_{(7\%)} / \text{SiO}_2$ [7].

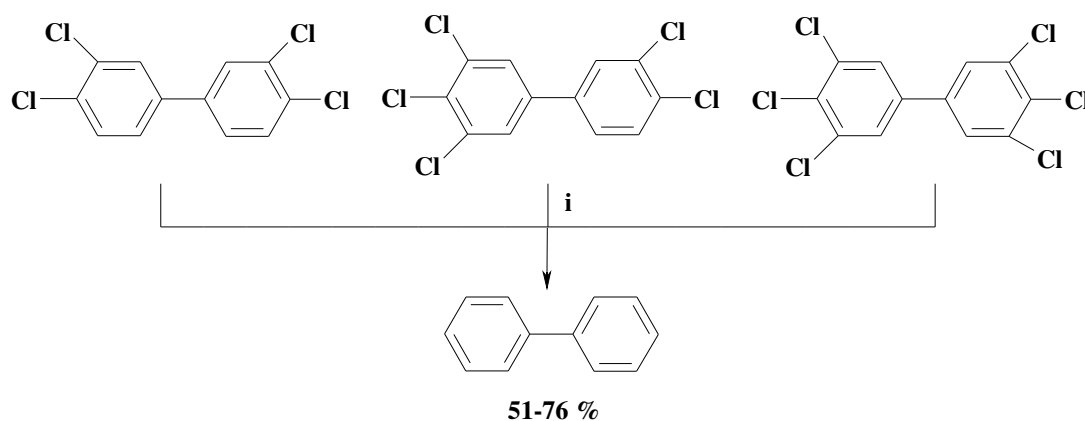
Неравнозначность в каталитической активности используемых катализаторов отражается на результатах термодеструкции ПХБ 209: при использовании Ni/C восстановительное дехлорирование ПХБ 209 сопровождается образованием бензола и толуола. Состав побочных продуктов при использовании технической смеси «Арохлор 1254» в присутствии Ni-содержащих катализаторов, как и в случае Pd/C, остается неизменным [7].

Наиболее удачный пример гидродехлорирования ПХБ, в том числе технических, представлен результатами работы [8]. Восстановительное дехлорирование ПХБ проведено при комнатной температуре в среде MeOH баллонным водородом, $\text{Pd}_{(10\%)} / \text{C}$ (на 25 мг ПХБ расходуют 2.5 мг катализатора) и Et_3N . Введение в реакционную массу Et_3N определяется необходимостью связывания выделяющегося в ходе реакции HCl. По окончании процесса реакционная масса, кроме растворителя и катализатора, содержит бифенил и $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$. Конверсия ПХБ и выход бифенила определены с помощью ГХ-

МС. Для пятнадцати использованных в работе конгенов ПХБ (моноклорированные: ПХБ 1, ПХБ 2; дихлорированные: ПХБ 4, ПХБ 5, ПХБ 7, ПХБ 9, ПХБ 10, ПХБ 11, ПХБ 12, ПХБ 14, ПХБ 15; трихлорированный: ПХБ 29; тетрахлорированный: ПХБ 77; пентахлорированный: ПХБ 126 и гексахлорированный: ПХБ 169) протекает полное гидродехлорирование, и **хроматографический выход** бифенила составляет **100 %**.

Особое внимание в работе [8] уделено гидродехлорированию наиболее токсичных копланарных конгенов: ПХБ 77, ПХБ 126 и ПХБ 169, не содержащих атомы хлора в *орто*-положениях 2-,2'-,6- и 6'- (Схема 1.4). Попытки выделения бифенила из реакционных масс приводят к выходу целевого продукта 51-76 %.

СХЕМА 1.4.



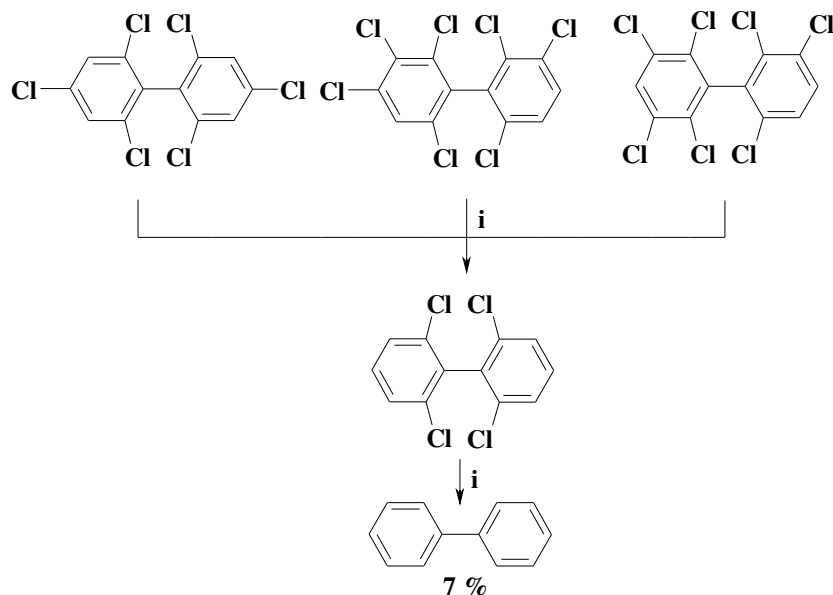
i : 10% Pd (10 мас. %), Et₃N, MeOH, H₂, 1 ч

Иное поведение в процессе восстановительного дехлорирования демонстрируют полностью *орто*-замещенные конгенеры: ПХБ 155, ПХБ 176 и ПХБ 179 [8]. В аналогичных условиях удалению подвергаются атомы хлора, находящиеся в *мета*- и *пара*-положениях, и основным продуктом реакции является 2,2',6,6'-тетрахлорбифенил (ПХБ 54). Многошаговая обработка ПХБ 54 в течение длительного времени (> 24 ч) позволяет получить бифенил с низким выходом (7 %) (Схема 1.5).

В то же время образование ПХБ 54 при производстве технических ПХБ является затрудненным процессом со стерической точки зрения [8]. Следовательно, вероятность нахождения ПХБ 54 в коммерческих ПХБ ничтожно мала, и предложенная методика гидродехлорирования позволяет осуществлять полную детоксикацию технических смесей ПХБ.

Успешность данной методики показана и в отношении технических смесей ПХБ – «Арохлор 1254», «Арохлор 1248» и конденсаторного ПХБ [8]: протекает полное восстановительное дехлорирование всех конгенов технических ПХБ, **конверсия** исходных продуктов и **выход** бифенила составляют **100 %** (по данным ГХ).

СХЕМА 1.5.



i: 10 % Pd/C (10 мас. %), Et₃N, MeOH, H₂

Однако существенной проблемой данного способа гидродехлорирования отдельных конгенов и технических ПХБ является стадия выделения бифенила, выход которого в изолированном виде колеблется от 51 до 88 %. Адсорбция бифенила из раствора на катализаторе уменьшает как количественный выход, так и каталитическую активность самого катализатора. В работе [8] приведены данные о степени конверсии ПХБ в присутствии неоднократно использованного и восстановленного катализатора, и показано, что каталитическая активность Pd/C с увеличением количества циклов падает.

Применение интеркалятов Pd или Rh на фосфатах Zr в качестве катализаторов восстановительного дегалогенирования технических ПХБ, находящихся в почве, представлено в статье [9]. Десорбированные с твердой матрицы смесью гексана и ацетона (1:1 по объему) техногенные отходы («Арохлор 1260» и «Арохлор 1254») подвергаются воздействию баллонного водорода в присутствии Pd_(3.2-4%)- или Rh_(3.8-5.5%)-катализаторов и Et₃N. Реакция протекает в автоклаве (90 °С, 0.5 МПа, 12 ч). ГХ анализ

выделенных после реакции смесей показывает **99 %-ную конверсию** исходных ПХБ, основным продуктом взаимодействия является бифенил.

1.1.1.2. Комплексы Pd и активных металлов

Обзор работ, посвященных гидродехлорированию ПХБ в присутствии Pd-катализаторов, модифицированных активными металлами, создает благоприятное впечатление о целесообразности применения таких методик для полного удаления атомов хлора из ароматических субстратов. С одной стороны, для успешного восстановительного дехлорирования ПХБ достаточно Pd-катализаторов с низким содержанием благородного металла, процесс не требует безводных условий, при этом высокими являются как конверсия исходных ПХБ, так и выход бифенила. С другой стороны, существует сильная зависимость между количествами воды, органических растворителей (соразтворителей) и выделившегося *in situ* водорода, а также между размерами пор Pd-катализаторов и адсорбционной способностью продуктов реакции на поверхности катализаторов, что требует тщательного подбора оптимальных условий процессов.

Несмотря на то, что активный металл в данном случае является источником водорода, успешность гидродехлорирования ПХБ заключается в необходимом присутствии Pd, обладающего большой емкостью для адсорбции газа-восстановителя в его решетке [12]. Это приводит к высокой поверхностной концентрации водорода. Так, например, сравнение каталитической активности Pd/Fe (размер частиц Fe $\sim 10^{-6}$ м) и наноразмерного Fe в процессе гидродехлорирования ПХБ показывает целесообразность применения первого катализатора по причине более высокой скорости химической реакции, чем в случае использования Fe-катализатора [13].

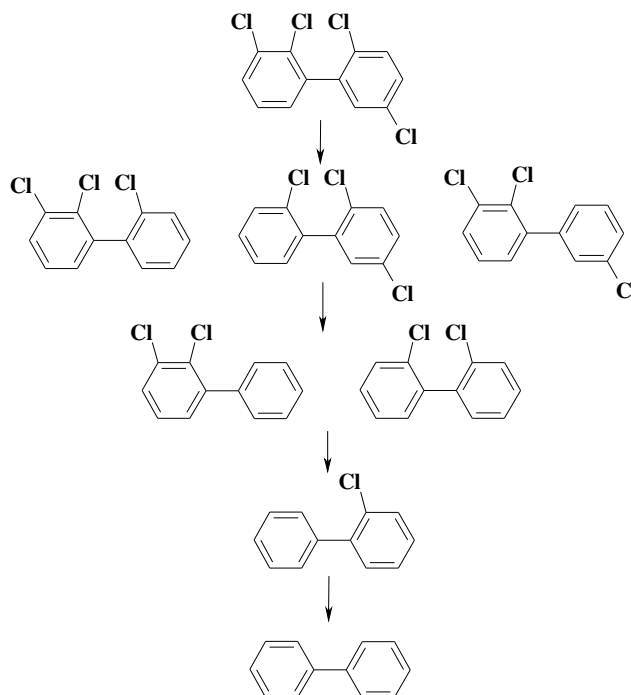
Для осуществления гидродехлорирования в присутствии катализатора на основе Pd и активного металла требуется присутствие воды и полярного растворителя. Количественные данные показывают, что недостаток воды или наличие неполярного растворителя, ведущие к снижению диэлектрической проницаемости реакционной среды, приводят к резкому снижению каталитической активности Pd и торможению восстановительного дехлорирования ПХБ [12].

При исследовании гидродехлорирования монохлорированных конгенов ПХБ 1, ПХБ 2 и ПХБ 3 в среде водного MeOH в присутствии Pd_(0.585%)/Fe установлен несколько

иной порядок реакционной способности конгенов в отличие от выше описанного [5,6] (стр. 17): *пара*- > *мета*- > *орто*- [14]. Отмечается, что при концентрации MeOH в смеси, более 10 % (по объему), скорость гидродехлорирования ПХБ резко падает. Огромное влияние на успех процесса оказывает также температурный режим. Установлено, что конверсия ПХБ и выход бифенила увеличиваются с повышением температуры (восстановительное дехлорирование ПХБ исследовано в температурном диапазоне от 4 до 60 °C). В процессе реакции наблюдается сильная адсорбция как самих ПХБ, так и бифенила на Pd-катализаторе. Отметим, что одним из решающих факторов гидродехлорирования ПХБ 1, ПХБ 2 и ПХБ 3 является также временной фактор. Скорость реакции гидродехлорирования значительна на первоначальном этапе, когда Fe подвергается коррозии в присутствии влаги, и начинается бурное выделение водорода. Впоследствии на поверхности Fe образуется пассивирующий слой оксидов Fe, образование водорода замедляется, а вместе с ним и гидродехлорирование ПХБ. Следовательно, каталитическая активность Pd/Fe падает. Во всяком случае, при проведении эксперимента в интервале времени от 10 мин до 24-216 ч ни в одной из серий не зарегистрировано 100 %-ной конверсии исходных ПХБ [14]. Результаты этого исследования базируются на использовании Pd⁰, полученного восстановлением из раствора (MeCO₂)₂Pd в EtOH и нанесенного на поверхность активированного Fe. Расход Pd_(0.585%)/Fe в данном случае является значительным: для восстановительного дехлорирования (2-19)•10⁻⁶ моль ПХБ, находящихся в растворе, используют 0.1 г Pd-катализатора.

В исследовании [12] на примере 2,2',3,5'-тетрахлорбифенила (ПХБ 44) уточняется порядок реакционной способности *орто*- и *мета*-атомов хлора (Схема 1.6). Атомы хлора, находящиеся в *мета*-положении, проявляют большую склонность к гидродегалогенированию в водно-спиртовой среде в присутствии Pd_(10 %)/Fe. Подобные данные представлены в работе [13]. В обоих случаях [12,13] авторы используют сильно разбавленные растворы конгенов ПХБ.

CXEMA 1.6.



Размещенный на полимерной матрице катализатор Pd/Fe проявляет высокую активность в восстановительном дехлорировании 3,3',4,4'-тетрахлорбифенила (ПХБ 77) при комнатной температуре, но, несмотря на **100 %-ную конверсию** исходного хлорароматического соединения, результатом реакции является смесь бифенила и низкохлорированных ПХБ [15]. Отметим, что в работе [15] использован наноразмерный Pd.

Методики гидродехлорирования конгенов ПХБ могут быть реализованы также с использованием Pd-катализаторов, полученных *in situ* [14,16]. Первоначально в реакционной массе, состоящей из Fe, K_2PdCl_6 , ПХБ, MeOH или $(Me)_2CO$ и воды, протекает *in situ* образование Pd/Fe, а затем начинается восстановительное дехлорирование ПХБ [16]. Продолжают процесс добавлением Mg, K_2PdCl_6 и гексана с внутренним стандартом. При этом идет образование Pd/Mg, и гидродехлорирование ПХБ продолжается. По окончании процесса, по данным ГХ гексанового экстракта, никаких продуктов реакции, кроме бифенила, не обнаружено. Установлено, что при катализе $Pd_{(1\%)} / Mg$ выход бифенила, полученного из высокохлорированных ПХБ, уменьшается [16]. Аналогичные тенденции проявляются в случае отсутствия в реакционной массе органических растворителей, способствующих солубилизации исходных ПХБ в водном растворе. Массовые потери бифенила могут быть связаны с

летучестью низкомолекулярных продуктов, полученных из радикальных интермедиатов – результата восстановительного дехлорирования высокохлорированных ПХБ. Эти данные предоставлены на основании использования в реакциях технических смесей «Арохлор 1221», «Арохлор 1248» и «Арохлор 1260», но конечные продукты не были выделены, а материальный баланс реакций является неполным [16].

Зависимость каталитической активности Pd-катализаторов, находящихся в паре с активным металлом, представлена на примере катализаторов Pd/Mg, отличающихся содержанием в них Pd [17]. Данные рентгеноструктурного анализа катализаторов Pd/Mg показывают, что при способе получения, аналогичном методике из исследования [16], возможно образование участков наноразмерного Pd в общей массе катализатора Pd/Mg. Подобный факт способствует улучшению протекания гидродехлорирования ПХБ и возможному снижению содержания Pd в составе катализатора. К сожалению, экспериментальные данные исследования [17] основаны на использовании в качестве субстрата только 3-хлорбифенила (ПХБ 2). Обработка ПХБ 2 катализатором Pd/Mg в водно-спиртовом растворе при комнатной температуре показывает успешность гидродехлорирования, а использование серии катализаторов с содержанием Pd от 0.11 до 1.62 % позволяет установить линейную зависимость конверсии ПХБ 2 от содержания Pd в составе Pd/Mg. Чем выше содержание Pd в общей массе катализатора Pd/Mg, тем больше наноразмерных частиц Pd, и тем выше конверсия ПХБ 2 [17].

Применение $\text{Pd}_{(0.01\%)}/\text{Mg}$ для гидродехлорирования 4-хлорбифенила (ПХБ 3) и 2,2',3,3',4,4'5-гептахлорбифенила (ПХБ 170) в водно-метанольном растворе (10 % MeOH, по объему) приводит к полному удалению атомов хлора из субстратов за 10 мин [18]. Подобного эффекта для «Арохлор 1260» не наблюдается. Низкохлорированные ПХБ и бифенил, образовавшиеся в начале гидродехлорирования «Арохлор 1260», адсорбируются на поверхности Pd-катализатора, и дальнейшая реакция замедляется. Материальный баланс реакции с участием «Арохлор 1260» далёк от 100 %-ного [18].

По аналогичной методике возможно проведение очистки почвы, загрязненной техническими ПХБ типа «Арохлор», при условии тщательной экстракции бифенила с матрицы [19].

Современные технологии позволяют осуществлять восстановительное дехлорирование посредством осмоса растворов ПХБ через мембраны, снабженные биметаллическими катализаторами на основе Pd и активных металлов [22,23].

Тенденцией последних лет является снижение стоимости Pd-катализаторов за счет «разбавления» благородного металла активными и неактивными компонентами с низкими стоимостными характеристиками. Результатами этого процесса является возникновение новых каталитических систем, способствующих гидродехлорированию хлорароматических соединений. Так, использование серии многокомпонентных катализаторов Pd (PdFe_4/C , $\text{Pd}_4\text{Fe}/\text{C}$, $\text{Pd}_4\text{Fe}_2/\text{C}$ и др.) позволяет успешно осуществить восстановительное дехлорирование полихлорбензолов и 2,4,8-трихлордибензофурана [24].

Использование наноразмерных Pd-катализаторов для гидродехлорирования ПХБ полностью оправдывается эффективностью основного процесса [7,12,15], которому свойственны понижение температуры основной реакции и уменьшение количества Pd-катализатора. Однако даже при высокой конверсии исходных ПХБ не удается полностью изолировать из реакционной массы продукты гидродехлорирования из-за их адсорбции на поверхности твердых пористых структур Pd-катализаторов.

Альтернативой биметаллическим Pd-катализаторам могут стать более доступные по ценовым характеристикам Ag-содержащие катализаторы [25]. Так, применение $\text{Ag}_{(1\%)}/\text{Fe}$ для дехлорирования гексахлорбензола приводит к получению смеси тетра-, три- и дихлорбензолов [25]. Эти предварительные данные могут быть полезными для разработки методов восстановительного дехлорирования отдельных конгенов и смесей ПХБ в присутствии относительно дешевых катализаторов Ag/Fe в совокупности с биологическими методами с целью полной очистки от антропогенных хлорсодержащих загрязнителей.

1.1.2. В присутствии наночастиц Fe

Преимущества применения наноразмерного Fe для детоксикации почв и воды, содержащих различные виды загрязнителей, в том числе, технические ПХБ, подробно представлены в обзоре [26]. В качестве достоинств отмечаются низкие стоимостные характеристики и доступность наночастиц Fe, их большая суммарная площадь поверхности, высокая реакционная способность и возможность получения *in situ*.

Сравнительные экспериментальные данные показывают, что применение наноразмерного Fe (50 нм) и Pd/Fe в качестве катализаторов для гидродехлорирования 2,2'-дихлорбифенила (ПХБ 4), 3,4'-дихлорбифенила (ПХБ 13), 2,3,4-трихлорбифенила

(ПХБ 21), 2,2',3,5'-тетрахлорбифенила (ПХБ 44), 2,2',4,5'-тетрахлорбифенила (ПХБ 49) и 3,3',4,4'-тетрахлорбифенила (ПХБ 77) приводит к однотипным результатам: продуктами восстановительного дехлорирования являются низкохлорированные конгенеры [13]. Незначительная разница наблюдается в продолжительности процессов гидродехлорирования в присутствии наноразмерного Fe и Pd/Fe. Причем, в обоих случаях восстановительное дехлорирование высокохлорированных конгенов протекает значительно быстрее, чем низкохлорированных ПХБ, а *орто*-хлорсодержащие конгенеры ПХБ обладают меньшей реакционной способностью, чем хлорированные бифенилы, не имеющие атомов хлора в *орто*-положениях.

Как и в случае Pd, наночастицы Fe могут быть нанесены на инертные высокопористые носители. Для восстановительного дехлорирования 2,2',4,4',5,5'-гексахлорбифенила (ПХБ 153, основной компонент технической смеси «Канехлор 600») используют Fe/C (где C – активированный уголь) [27]. Гидродехлорирование ПХБ 153 в условиях субкритической воды (350-400 °C) изучено на воздухе и в инертной атмосфере. Показано, что степень удаления атомов хлора из ПХБ 153 больше в случае сообщения реактора с воздухом. При этом результатами реакций являются смеси тетра- и трихлорбифенилов, а **конверсия** исходного соединения достигает **99.9 %**. В инертной атмосфере образуются только тетрахлорбифенилы, а конверсия составляет 97.1 %.

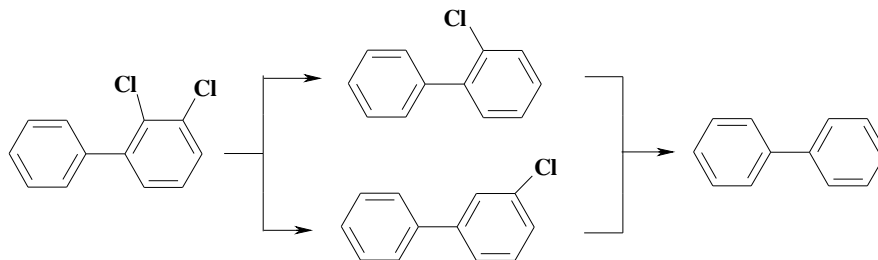
Доказательство успешного проведения процесса гидродехлорирования ПХБ на воздухе в присутствии наночастиц Fe представлено на примере очистки почвы, содержащей техногенные ПХБ [21].

1.1.3. Использование других катализаторов на основе металлов или их оксидов и восстановительных систем

В этом разделе размещены данные о редко употребляемых комплексных катализаторах металлов или их оксидов [28-30] и о новых восстановительных системах [31,32].

В статье [28] показана эффективность применения катализатора Ni-Mo/Al₂O₃ для полного гидродехлорирования дихлорбифенилов на воздухе (290 °C, H₂, 3 МПа). Предполагается, что реакция протекает через стадию образования монохлорированных бифенилов (Схема 1.7).

СХЕМА 1.7.



Реакционная способность дихлорконгенеров уменьшается в ряду 2,4-дихлорбифенил (ПХБ 7) \approx 2,5-дихлорбифенил (ПХБ 9) > 2,3-дихлорбифенил (ПХБ 5). Максимальная конверсия в условиях реакции составляет для ПХБ 5 – 89 %, для ПХБ 9 – 92 %, для ПХБ 7 – 93 % [28].

Комплексные катализаторы на основе TiO_2 также используются для гидродехлорирования ПХБ [21,29]. В исследовании [21] каталитическая активность наноразмерного Fe сравнивается с активностью $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$. По результатам гидродегалогенирования 2,2',4,4',5,5'-гексахлорбифенила (ПХБ 153) в одинаковых условиях установлено, что используемые катализаторы являются равнозначными при проведении процесса на воздухе.

В исследовании [29] рассматривается восстановительное дехлорирование 2,3,3',4',5,5'-гексахлорбифенила (ПХБ 162) и 2,2',3,4,4',5'-гексахлорбифенила (ПХБ 138) в присутствии $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$. Результаты химического взаимодействия показывают, что при температуре от 150 до 200 °C за 2 ч (среда: 10 % O_2 , 70 % N_2 , 20 % воды, по объему) параллельно процессу гидродехлорирования протекает процесс образования высокотоксичных ПХДФ. Следовательно, для эффективного восстановительного дехлорирования ПХБ 162 и ПХБ 138 необходима более высокая температура.

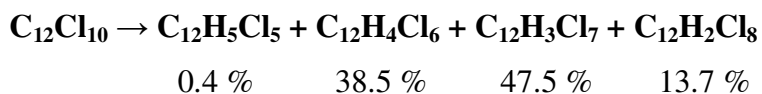
При использовании катализатора V-Ni-W при температуре 260-340 °C и высоком содержании O_2 протекает исчерпывающее окисление (сгорание) ПХБ и других хлорсодержащих суперэкоотоксикантов [30].

В работе [31] впервые сообщается о применении новой каталитической системы для очистки почвы, загрязненной «Арохлор 1242». Основу катализатора составляет SmI_2 , катион которого обладает свойствами восстановителя ($\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$). Гидродехлорирование ПХБ протекает в инертной атмосфере при комнатной температуре в водном ТГФ с добавлением координирующего агента (ДБУ, ТМГ, NEt_3),

полной конверсии технических ПХБ не наблюдается. Наилучший результат (**100 %-ная конверсия**) достигнут при температуре 230 °С в присутствии ГМТА. Конечная смесь выделенных соединений содержит бифенил, моно- и дихлорбифенилы. Отмечается, что продукты реакции готовы для дальнейшей биodeградации [31].

Использование восстановительной системы [NiCl₂ – 2,2'-бипиридил (или 1,10-фенантролин) - Zn] для гидродехлорирования ПХБ является эффективным, но не позволяет количественно удалить атомы хлора из молекул ПХБ [32]. На примере декахлорбифенила (ПХБ 209) показано, что под действием данной системы с добавлением ДМФА и воды (80 °С, 6 ч) исходный хлорароматический продукт претерпевает превращения, образуя менее хлорированные бифенилы (Схема 1.8).

СХЕМА 1.8.



Преимуществами восстановительной системы [NiCl₂ – 2,2'-бипиридил (или 1,10-фенантролин) - Zn] являются доступность, эффективность и воспроизводимость результатов, что создает предпосылки для дальнейшего развития процессов гидродехлорирования с ее участием и поиска новых восстановительных систем для деструкции ПХБ.

1.1.4. В присутствии гидридов, борогидридов и алюмогидридов

За последнее десятилетие тематика восстановительного дехлорирования ПХБ под действием гидридов и борогидридов дополнена небольшим списком новых работ. Применение только гидридов или борогидридов для гидродехлорирования ПХБ является ограниченным по причинам высокой стоимости этих реагентов, их пожароопасности и низкой скорости основной реакции при сравнительно низких температурах процесса.

Так, при удалении атомов хлора из «Арохлор 1016» под действием более чем шестикратного избытка NaBH₄ в среде безводного диглима (соотношение *борогидрид:глим* равно ~ 1:4) и температуре 162 °С конверсия ПХБ в 65 % достигается за 180 ч [33]. В то же время при использовании тетраглима (соотношение

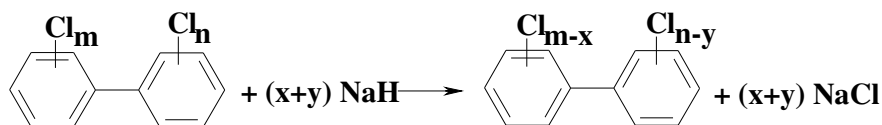
борогидрид:глим равно $\sim 1:2$) при температуре 310°C за 2 ч достигается конверсия в 99 %. Данные примеры показывают, что применение NaBH_4 для удаления атомов хлора из технических ПХБ является неэффективным и требует высоких температур реакции. В полной мере это относится и к LiAlH_4 [34].

Гораздо эффективнее гидродехлорируют хлорароматические соединения системы, содержащие наряду с гидридами или борогидридами соли металлов, способные восстанавливаться *in situ*. При этом гидрид или борогидрид являются источниками для восстановления катионов металлов и получения их в нульвалентном состоянии, а впоследствии сами металлы стимулируют выделение водорода из растворителей с подвижным атомом водорода. Это приводит к снижению температуры основного процесса восстановительного дехлорирования и к увеличению конверсии хлорароматических соединений. Сам процесс гидродехлорирования под действием систем гидридов или борогидридов и солей металлов характеризуется высокой селективностью, а стадией, определяющей селективность, является окислительное присоединение арилгалогенида к катализатору – комплексу нульвалентного металла [35,36].

Наиболее часто для целей гидродехлорирования ПХБ используют соли Ni(II) . Так, обработка раствора 4,4'-дихлорбифенила (ПХБ 15) в ТГФ коллоидной суспензией, заранее приготовленной взаимодействием раствора $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в ТГФ со смесью NaNH , ТГФ и *t*-BuOH в инертной атмосфере, в нормальных условиях за 110 ч приводит к 93 %-ной конверсии исходного соединения и количественному выходу бифенила [35].

Аналогичный результат представлен на примере дихлорсодержащих бифенилов (конверсия 99.9 %) и трансформаторных масел, загрязненных ПХБ (конверсия 89.8 %) [36]. Процесс восстановительного дехлорирования ПХБ проведен с использованием наноразмерного NaNH , раствора $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в *i*-PrOH в среде инертной атмосферы (Ar) (68°C , 8 ч) (Схема 1.9).

СХЕМА 1.9.



где $x \leq m \leq 5$, $y \leq n \leq 5$

Высокая конверсия технических ПХБ («Делор 103») установлена при использовании в качестве катализаторов 2,4-пентандионатов Ni(II) и Co(II) в присутствии $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ [37]. При трехкратном избытке этого алюмогидрида, температуре 110 °С, в среде толуола или в смеси минерального масла с толуолом, в атмосфере азота менее чем за 60 мин, достигается гидродехлорирование ПХБ на **99.5 %** (по данным ГХ-МС). Результатом данного взаимодействия является смесь низкохлорированных конгенов ПХБ и бифенил. Авторами исследования [37] сформулированы, на наш взгляд, важные **правила селективности** при гидродехлорировании конгенов, входящих в состав технической смеси «Делор 103»:

- *восстановительное дехлорирование конгенов ПХБ, имеющих неравнозначно замещенные ароматические кольца, преимущественно протекает по более замещенному циклу.* Данный факт подтверждается отсутствием 2,3,4-трихлорбифенила (ПХБ 21) при гидродехлорировании 2,2',3,4-тетрахлорбифенила (ПХБ 41), 2,3,6-трихлорбифенила (ПХБ 24) после восстановительного дехлорирования 2,3,4',6-тетрахлорбифенила (ПХБ 64), 2,4,5-трихлорбифенила (ПХБ 29) при гидродехлорировании 2,2',4,5-тетрахлорбифенила (ПХБ 48) и 3,4,5-трихлорбифенила (ПХБ 38) после восстановительного дехлорирования 2',3,4,5-тетрахлорбифенила (ПХБ 76). Это же правило действует в отношении трихлорбифенилов: 2,4',6-трихлорбифенил (ПХБ 32) в реакции гидродехлорирования не дает 2,6-дихлорбифенил (ПХБ 10), а 3,4,4'—трихлорбифенил (ПХБ 37) и 2',3,4-трихлорбифенил (ПХБ 33) не образуют 3,4-дихлорбифенил (ПХБ 12);

- *частично дехлорированные конгенеры, содержащие два атома хлора в одном из ароматических колец: тетрахлорбифенилы и трихлорбифенилы (ПХБ 16, ПХБ 17, ПХБ 18, ПХБ 22, ПХБ 28, ПХБ 31, ПХБ 32, ПХБ 33, ПХБ 37), в процессе гидродехлорирования обладают следующей реакционной способностью:*

а) *селективным положением для восстановительного дехлорирования тетрахлор- и трихлорбифенилов, имеющих атомы хлора в позициях 2 и 3 (независимо от выбора фенильного фрагмента), является положение при C-3 ароматического кольца;*

б) *селективное положение для разрыва связи C-Cl в тетрахлорбифенилах (ПХБ 41, ПХБ 47, ПХБ 48, ПХБ 49, ПХБ 51 и ПХБ 66) и трихлорбифенилах (ПХБ 17 и ПХБ 28), содержащих два атома хлора в позициях 2 и 4, не может быть определено однозначно;*

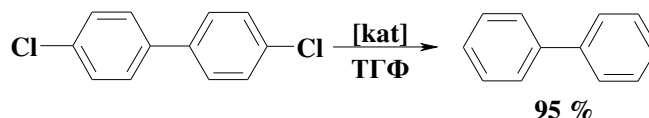
в) селективным положением для восстановительного дехлорирования тетрахлор- и трихлорбифенилов, имеющих атомы хлора в позициях 3 и 4 (независимо от выбора фенильного фрагмента), является преимущественно положение при C-3 ароматического кольца;

г) в случае расположения атомов хлора в позициях 2 и 5, преимущественным местом атаки восстановителя является положение при C-5;

д) если три атома хлора расположены в кольце в положениях 3, 4 и 5, как в случае 2',3,4,5-тетрахлорбифенила (ПХБ 76), тогда разрыву связи C-Cl подвергаются исключительно положения при C-3 и C-5.

Для сравнения в работе [35] приводятся данные об участии в реакции гидродехлорирования ПХБ 15 (4,4'-дихлорбифенил) ацетилацетоната Al, роль которого сводится к созданию на первом этапе кластерного соединения Ni-Al. При этом размеры частиц созданного *in situ* кластера Ni-Al находятся в нанодиапазоне (~ 10 нм), что существенным образом отражается на результатах восстановительного дехлорирования ПХБ 15: время реакции – 6 ч, **конверсия – 100 %**, выход бифенила – 95 % (Схема 1.10).

СХЕМА 1.10.



[kat]: Ni-Al кластеры (наночастицы);

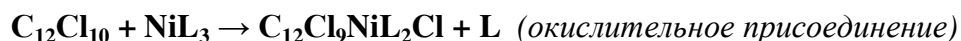
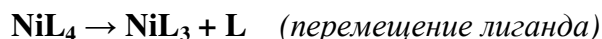
Условия синтеза кластеров Ni-Al:

t-BuOH, ТГФ, NaH, Al(acac)₃, Ni(OAc)₂, N₂

Не менее продуктивным представляется использование для целей гидродехлорирования ПХБ соединений Ni с фосфорсодержащими лигандами [38]. Процедура проведения процесса еще более упрощается: раствор NiCl₂L₂ (L – фосфорсодержащий лиганд) в ТГФ вносится в реакционную смесь, содержащую борогидрид (NaBH₂(OCH₂CH₂OCH₃)₂), ТГФ и ПХБ. Процесс протекает при комнатной температуре в растворителе, по окончании реакции продукты восстановительного дехлорирования экстрагируются органическими растворителями. Однако, если применение такой восстановительной системы для гидродехлорирования индивидуальных низкохлорированных конгенов является успешным, то для

высокохлорированных, в том числе технических ПХБ, неэффективным. Так, восстановительное дехлорирование 2-хлорбифенила (ПХБ 3) и 2,6-дихлорбифенила (ПХБ 10) в присутствии каталитической системы Ni приводит к трансформации до бифенила на 99 % за 12 ч [38]. В аналогичных условиях за 6 ч конверсия декахлорбифенила (ПХБ 209) составляет всего 65 %, выход бифенила – 25 %, а остаток продуктов реакции представляет собой смесь ди-, три- и тетрахлорированных бифенилов [38]. Возможные пути образования хлорсодержащих продуктов в процессе гидродехлорирования ПХБ 209 в присутствии каталитической системы Ni представлены в суммарных уравнениях на Схеме 1.11 (где L = Me₃P, Et₃P, Ph₃P, (EtO)₃P, (PhO)₃P, (*орто*-MeC₆H₄O)₃P) [38].

СХЕМА 1.11.

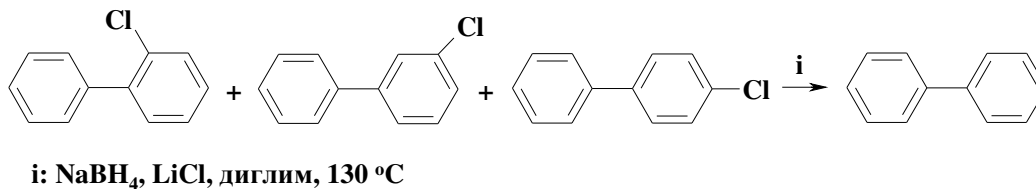


Конверсия технических ПХБ («Арохлор 1221», «Арохлор 1232» и «Арохлор 1254») в условиях реакции составляет не более 75 % за 6 ч, выход бифенила – 25-50 % [38].

Высокой степени конверсии базовых ПХБ в условиях гидродехлорирования в присутствии борогидридов способствует также увеличение поверхности катализатора за счет его нанесения на пористые инертные носители. При обработке этанольно-толуольного раствора технической смеси ПХБ марки «Совтол-10» борогидридом (NaBH₄) в атмосфере водорода (20-40 °С, 3 ч) в присутствии катализатора Ni/C (или Ni-Pd/C) достигнута 95 %-ная конверсия исходных ПХБ [39]. Выход бифенила не указан.

Неплохие результаты получены при использовании для целей гидродехлорирования «Арохлор 1016» системы LiCl/NaBH₄ [33]. При этом конверсия технических ПХБ в 99 % достигается при температуре 130 °С в среде тетраглима за 4 ч. Монохлорированные ПХБ 2, ПХБ 3 и ПХБ 4 полностью гидродехлорируются до бифенила в среде диглима [33] (Схема 1.12). Установлено, что полнота

восстановительного дехлорирования ПХБ с применением системы $\text{LiCl}/\text{NaBH}_4$ зависит от растворителя и уменьшается в ряду тетраглим > триглим > диглим.

СХЕМА 1.12.

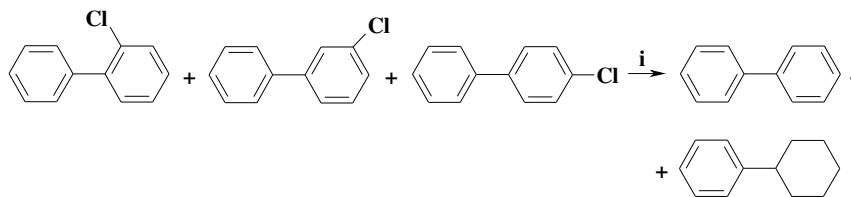
Приведенные примеры показывают, что гидродехлорирование ПХБ гидридами или борогидридами в присутствии солей металлов является высокоселективной, но трудоемкой и дорогостоящей технологией, что не позволяет осуществлять ее в широких масштабах для целей обезвреживания хлорароматических соединений, признанных СОЗ. Однако данная процедура может служить в целях восстановительного дехлорирования следовых количеств ПХБ («доочистки»).

Данный раздел необходимо дополнить сведениями об использовании Ni Ренея, так как известно, что Ni Ренея является гидридом Ni или содержит, по крайней мере, не менее одного из его гидридов [40]. Также известно, что водород присутствует в Ni Ренея не только в виде H_2 . Формы его связи с металлом различны – от поверхностной адсорбции до образования гидрида. Учитывая относительно низкие стоимостные характеристики Ni Ренея по сравнению с описанными выше гидридами и борогидридами и возможность восстановительного дехлорирования им в водной среде, данный реагент имеет неплохие перспективы для применения в качестве реагента гидродехлорирования ПХБ. К сожалению, за последнее время исследования такого типа реакций практически остановлены, возможно, по причине неполного извлечения продуктов реакции из реакционной массы.

В исследовании [41] изучено влияние Ni Ренея, приготовленного двумя разными способами, на полноту конверсии 2-, 3- и 4-хлорбифенила (ПХБ 1, ПХБ 2 и ПХБ 3 соответственно). Согласно первому методу (метод А) сплав Ni-Al добавлен к смеси одного из конгенов ПХБ в щелочном растворе. Во втором случае (метод Б) щелочной раствор внесен в смесь ПХБ, сплава Ni-Al и воды. Установлено, что результат восстановления ПХБ 1, ПХБ 2 и ПХБ 3 зависит от концентрации щелочи в растворе, типа щелочного металла в составе гидроксида, количеств Ni Ренея и температуры

процесса [41]. Общее направление гидродехлорирования трех конгенов ПХБ представлен на Схеме 1.13.

СХЕМА 1.13.



i: Ni Ренея, OH⁻

По данным ГХ исключительное образование бифенила протекает при использовании 5 %- и 10 %-ных растворов NaOH при температуре реакции 90 °С в условиях метода *А* и в случае 0.2 %-ного раствора NaOH при 60 °С в условиях метода *Б*. Применение 1 %-ных растворов KOH и CsOH при 90 °С в условиях метода *Б* дает возможность получить со **100 %-ной конверсией** фенилциклогексан. В остальных приведенных экспериментальных примерах наблюдается **100 %-ная конверсия** исходных ПХБ 1, ПХБ 2 и ПХБ 3, а результатами реакций гидродехлорирования являются смеси бифенила и фенилциклогексана с различными соотношениями этих компонентов. Отметим, что попытка выделения продуктов реакции не приводит к полной изоляции бифенила и фенилциклогексана из реакционных смесей [41].

Сведения о распространении методик с участием Ni Ренея на технические ПХБ в литературе отсутствуют.

1.1.5. Под действием электромагнитного излучения

Воздействие электромагнитного излучения на ПХБ и ПХБ-содержащие материалы, как и прежде, составляет значительную группу исследований. Причем, большая часть исследований посвящена изучению поведения отдельных конгенов ПХБ под действием электромагнитного излучения, меньшая - работам с использованием технических ПХБ и ПХБ-содержащих материалов. Причинами столь заметного отставания второй группы являются изначально сложные смеси ПХБ, требующие индивидуальных подходов к обезвреживанию каждого конгенера из-за разницы в реакционной способности, большие энергетические затраты процессов с участием электромагнитного излучения, небольшие скорости химических реакций, низкие

квантовые выходы и, зачастую, отсутствие 100 %-ной конверсии ПХБ. Подбор частоты излучения (длины волны) осуществляется в каждом отдельном случае индивидуально.

Наиболее развивающейся группой исследований в данной области является изучение фото- и радиационно-химического дехлорирования в присутствии соединений с подвижным водородом, что исключает процессы образования высокомолекулярных соединений за счет формирования новых С-С – связей. При этом основными продуктами обработки ПХБ электромагнитным излучением являются бифенил и менее хлорированные ПХБ.

Сущностью данного метода является образование радикала Ag^{\bullet} под действием переноса электрона, который генерируется из молекул среды под действием электромагнитного излучения [1]. Стандартной средой для проведения гидродехлорирования ПХБ под действием электромагнитного излучения является водный спирт (обычно *i*-PrOH) и щелочь. В данном случае спирт, а иногда углеводород, являются как источником образования радикалов, так и источником водорода, а само гидродехлорирование ПХБ протекает по радикально-цепному механизму, подробная схема которого представлена в обзоре [1].

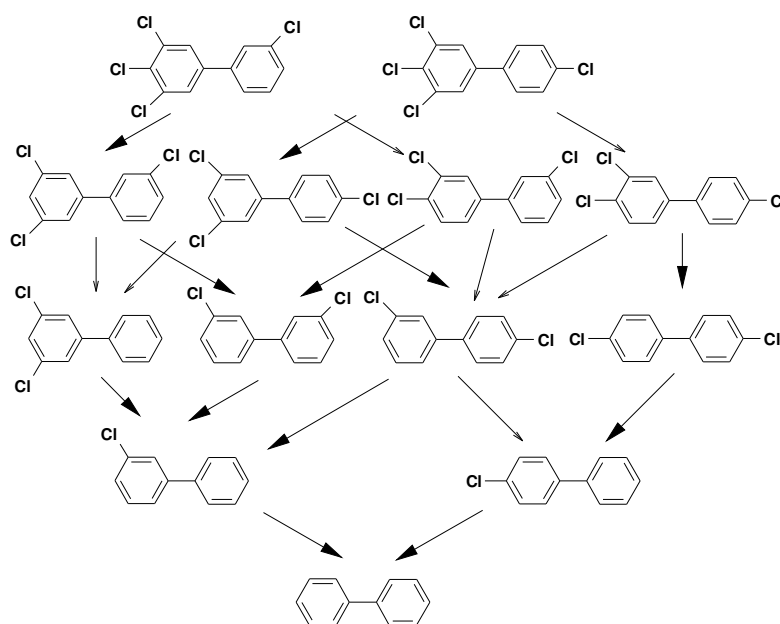
Так, в работе [42] исследовано гидродехлорирование конгенов ПХБ под действием ультрафиолетового излучения (254 нм), источником которого является ртутная лампа, в растворе NaOH в *i*-PrOH. Ранее этими же авторами рассмотрено восстановительное дехлорирование 3,3',4,5,5'-пентахлорбифенила (ПХБ 127) и показано, что процесс замещения атомов хлора на атомы водорода протекает последовательно через стадии образования тетрахлор-, трихлор-, дихлор-, монохлорбифенила и бифенила [43]. Смесь этих соединений обнаружена по окончании реакции.

В работе [42] изучено дехлорирование 3,4-дихлорбифенила (ПХБ 12), 3,5-дихлорбифенила (ПХБ 14), 3,3',5-трихлорбифенила (ПХБ 36), 3,4,5- трихлорбифенила (ПХБ 38), 3,3',4,5-тетрахлорбифенила (ПХБ 78) и 3,4,4',5-тетрахлорбифенила (ПХБ 81), характеризующихся отсутствием *орто*-атомов хлора в ароматических ядрах. Установлено, что через 10 мин после воздействия на реакционную массу ртутной лампой наблюдается изменение в количественном составе исходных материалов. Кроме исходных ПХБ, выделенные смеси содержат более низкохлорированные ПХБ и бифенил. В случае ПХБ 78 бифенил не образуется, а результатом ультрафиолетового воздействия на ПХБ 78 является смесь исходного ПХБ 78, двух трихлорзамещенных

ПХБ, трех – дихлорированных и двух – моноклорированных. Наибольший выход бифенила (3.2 %) и наивысшая конверсия (95.8 %) достигнуты при использовании конгенера ПХБ 38.

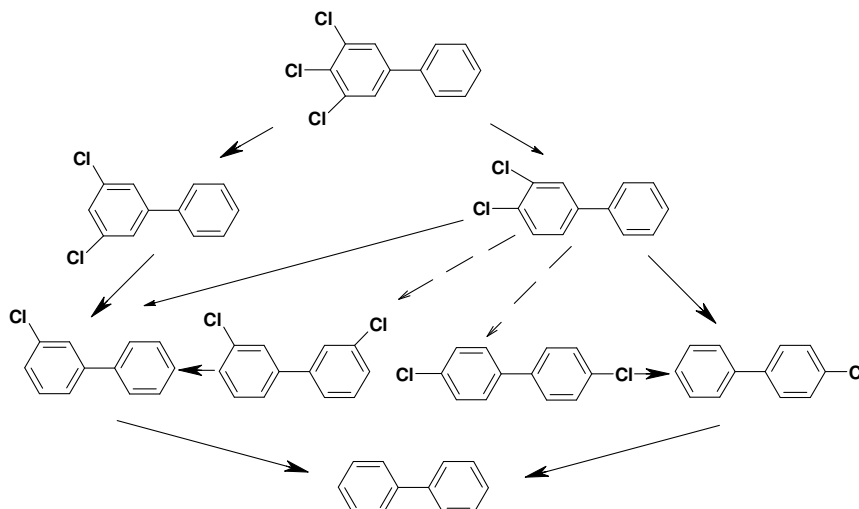
По результатам установлено, что в данных условиях гидродехлорированию, в первую очередь, подвергаются арильные фрагменты с наибольшим числом атомов хлора [42,43]. Асимметричные конгенеры, в отличие от симметричных, дегидрогалогенируются быстрее, а сам процесс замещения атомов хлора на атомы водорода стремится к генерированию более термодинамически устойчивых симметричных структур. Изученные *орто*-незамещенные ПХБ обладают высокой реакционной способностью в условиях фотоинициирования за счет распределения π -электронной плотности ароматического кольца на *пара*- и *мета*-атомах хлора ПХБ (Схемы 1.14, 1.15).

СХЕМА 1.14.^Б



^Б здесь толстыми стрелками указаны главные продукты фотолиза, тонкими – продукты, зарегистрированные в минорных количествах

СХЕМА 1.15.[†]

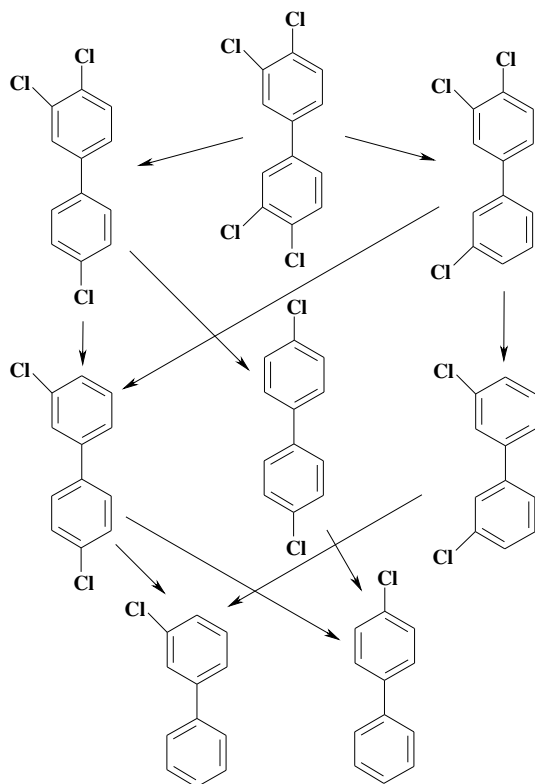


² здесь толстыми стрелками указаны главные продукты фотолиза, тонкими – продукты, зарегистрированные в минорных количествах; прерывистыми стрелками - трудно реализуемые направления гидродехлорирования

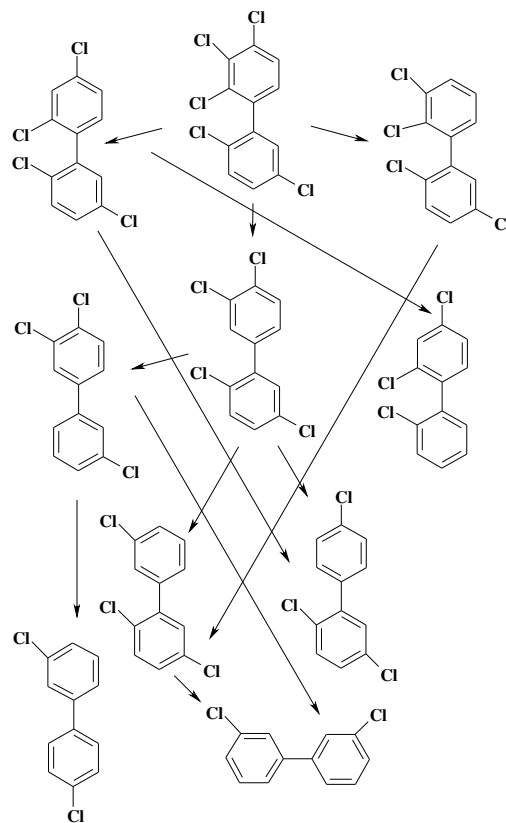
Аналогичные выводы представлены при изучении фотохимического гидродехлорирования 2,3-дихлорбифенила (ПХБ 5), 2,4',5'-трихлорбифенила (ПХБ 31), 2,2',5,5'-тетрахлорбифенила (ПХБ 52), 3,3',4,4'-тетрахлорбифенила (ПХБ 77), 2,2',3,4,5'-пентахлорбифенила (ПХБ 87), 3,3',4,4',5'-пентахлорбифенила (ПХБ 126), 2,2',3,4,4',5'-гексахлорбифенила (ПХБ 138) и 3,3',4,4',5,5'-гексахлорбифенила (ПХБ 169) в среде гексана при облучении ртутной лампой [44]. Симметричные и копланарные ПХБ проявляют низкую реакционную способность в условиях реакции; восстановительному деchlorированию наиболее подвержены атомы хлора в более замещенных арильных фрагментах; при гидродехлорировании могут образовываться копланарные ПХБ, увеличивающие токсичность результирующей смеси продуктов. Применение смешанных *орто*-, *пара*- и *мета*-замещенных ПХБ позволяет установить следующий ряд реакционной способности конгенов ПХБ: *орто*- > *мета*- > *пара*-, который является обратным в сравнении с рядом реакционной способности, установленным для восстановительного дегалогенирования ПХБ в присутствии Pd-катализаторов [44]. Отметим также, что ни один из конгенов ПХБ не трансформируется в бифенил (Схемы 1.16-1.20), что установлено на основании высокочувствительных методов ГХ-МС [44].

The diagram illustrates a chemical reaction scheme for the conversion of a dichlorinated biphenyl derivative to biphenyl. On the left is the starting material, 1,1'-dichloro-2,2'-dichlorobiphenyl, which consists of two benzene rings connected by a single bond, with chlorine atoms at the 1 and 2 positions on each ring. Two arrows branch from this molecule. The upper arrow leads to an intermediate structure, 1,1'-dichloro-2,2'-dichlorobiphenyl, which is identical to the starting material. The lower arrow leads to another intermediate structure, 1,1'-dichloro-2,2'-dichlorobiphenyl, which is also identical to the starting material. From the upper intermediate, a thick arrow points to the final product, biphenyl (two benzene rings connected by a single bond). From the lower intermediate, a thin arrow points to another intermediate structure, 1,1'-dichloro-2,2'-dichlorobiphenyl, which is identical to the starting material. From this final intermediate, a thin arrow points to the final product, biphenyl.

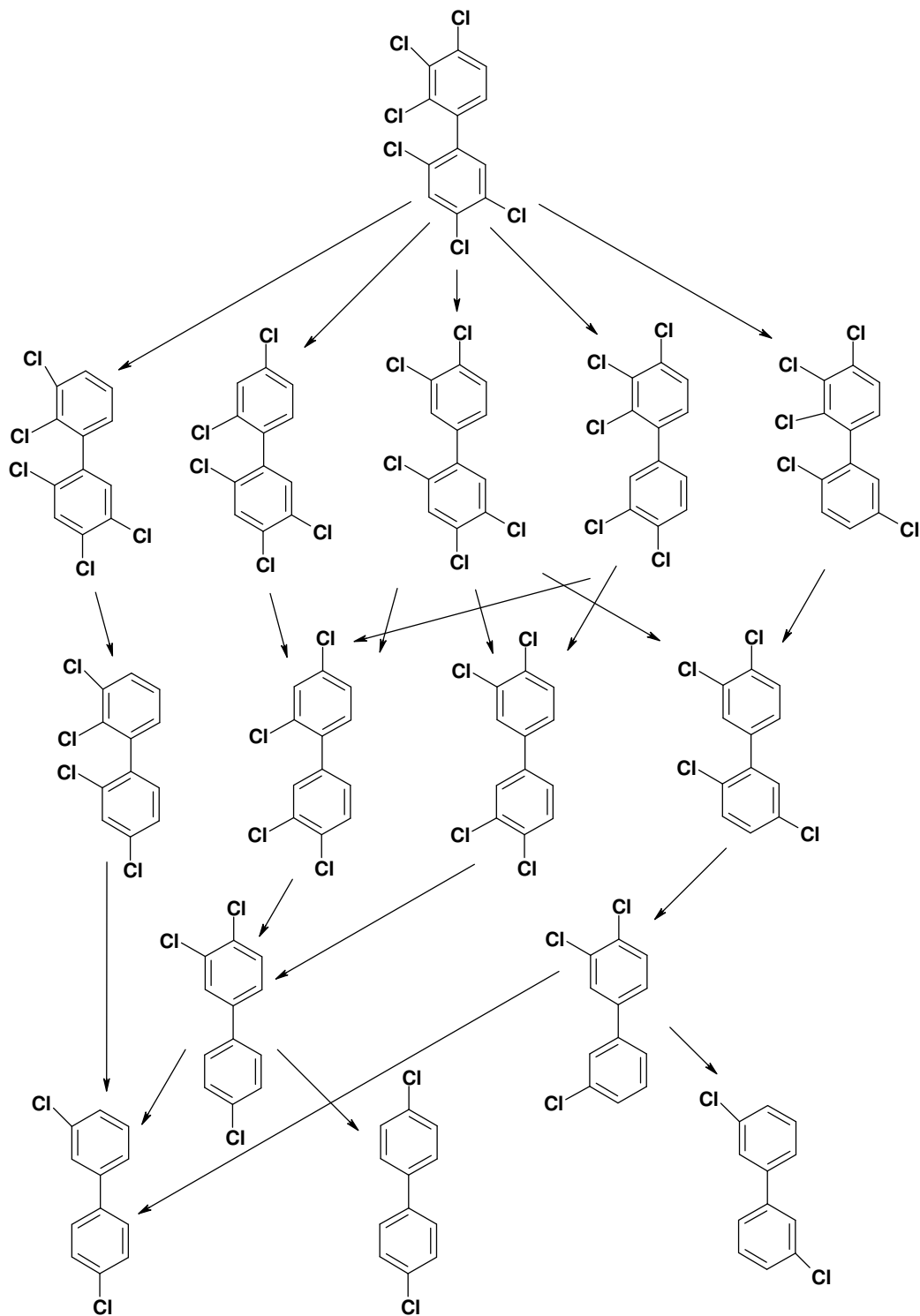
CXEMA 1.17.



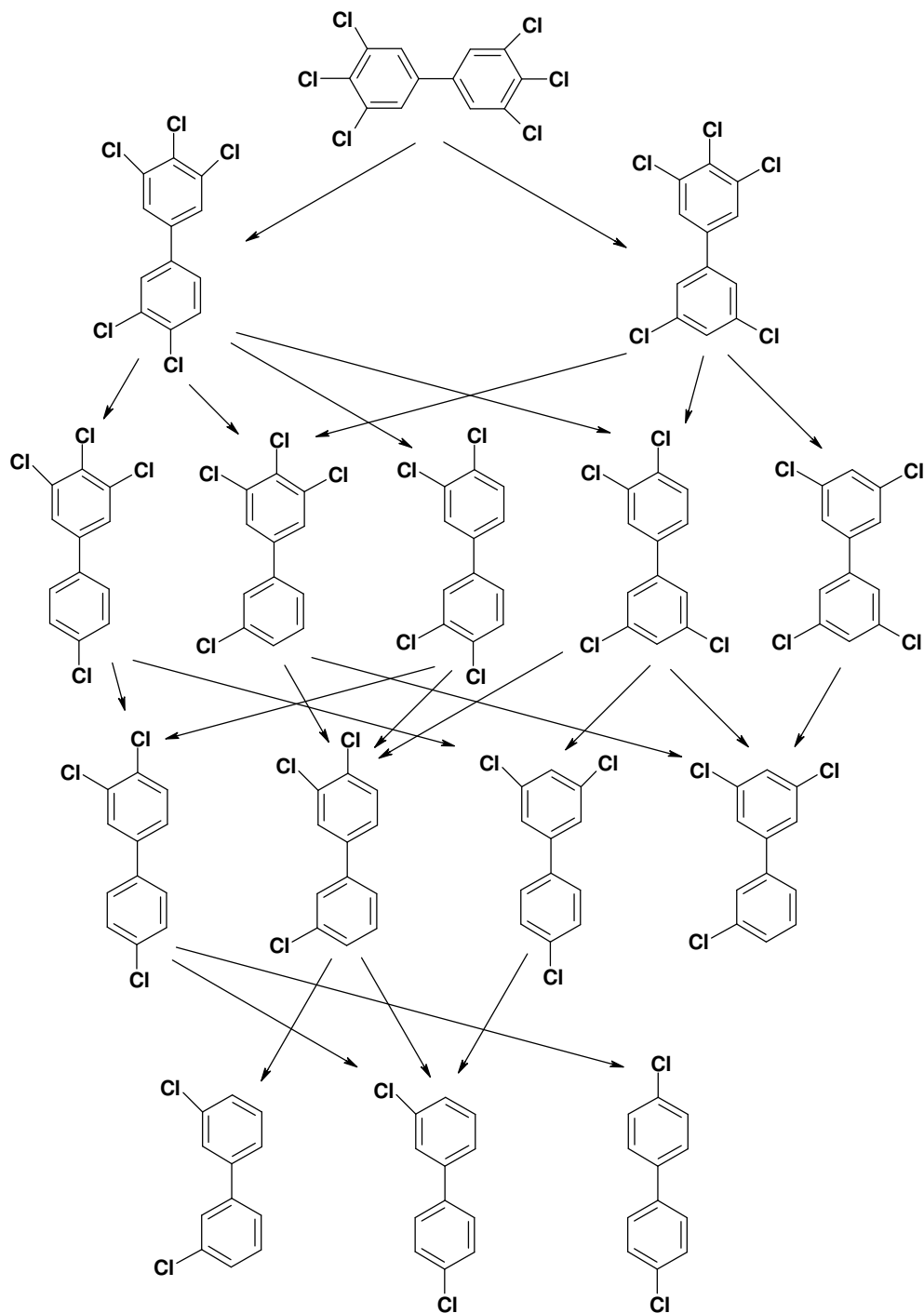
CXEMA 1.18.



CXEMA 1.19.



CXEMA 1.20.



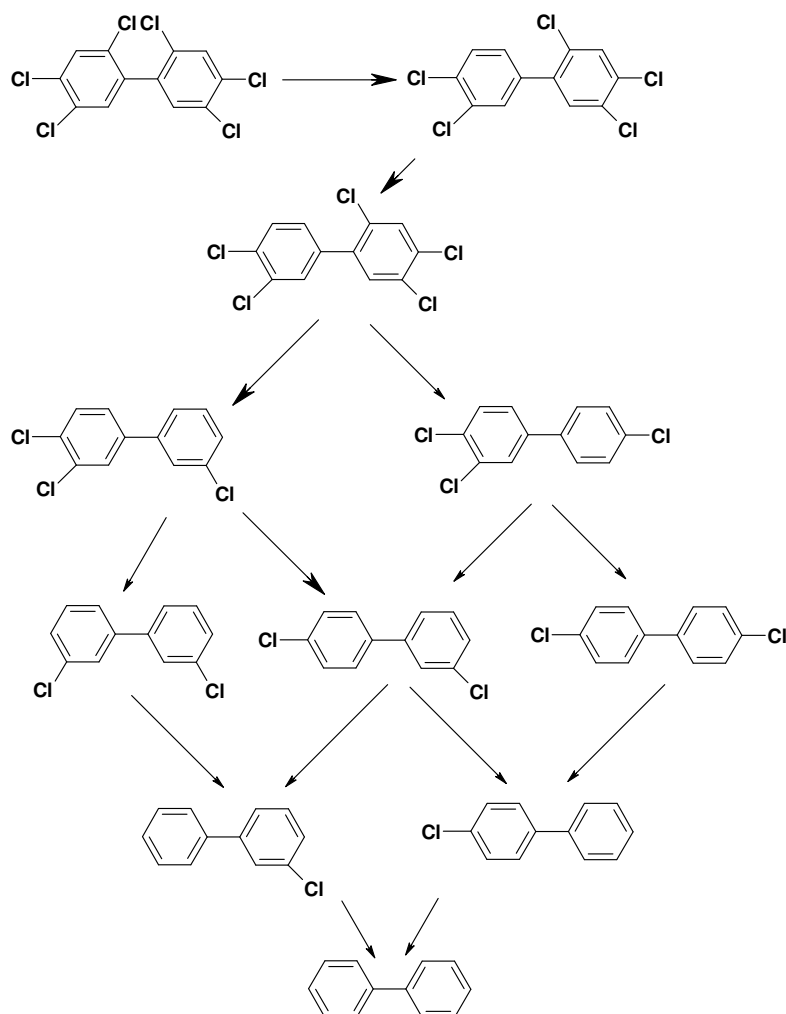
Высокую реакционную способность *орто*-атомов хлора в аналогичных условиях (время реакции – 1 ч) подтверждают данные исследования [45] (Схема 1.21).

Незначительное количество бифенила (< 0.1 %) обнаружено после фотолиза 3,3',4,4',5,5'-гексахлорбифенила (ПХБ 169) в водном *i*-PrOH [46], и на примере симметричного 2,2',4,4',5,5'-гексахлорбифенила (ПХБ 153) показан предположительный путь трансформации конгенера с учетом результатов анализа методом ВЭЖХ (Схема 1.22).

Выводы о реакционной способности отдельных конгенов, использованных в работе [46], полностью совпадают с заключениями исследований [42-45]. Для уточнения следует добавить, что наиболее быстро в условиях фотохимической реакции гидродехлорируются, кроме *орто*-замещенных ПХБ, конгены, содержащие три соседствующих атома хлора в одном из ароматических фрагментов [46]. Естественное восстановительное деchlorирование технических ПХБ под действием солнечного света

способствует образованию копланарных ПХБ, обладающих повышенной токсичностью, что может привести к еще большему загрязнению объектов окружающей среды [46].

СХЕМА 1.22.^{жс}



^{жс} здесь толстыми стрелками указаны главные продукты фотоллиза, тонкими – продукты, зарегистрированные в минорных количествах

Известно, что для увеличения квантовых выходов фотокаталитических реакций широко применяются не только НО-содержащие органические соединения, но и неорганические вещества, способные генерировать высокоактивные интермедиаты из субстратов, разместившихся на поверхности твердого катализатора за счет адгезии. Примером такого катализа может служить TiO_2 , уже применявшийся для детоксикации сточных вод под действием ультразвука [1]. В обзоре [47] представлены основные достижения использования TiO_2 как фотокатализатора для обезвреживания

хлорароматических соединений, в том числе, ПХБ и ПХДД. Активность поверхности TiO_2 в значительной мере зависит от способа подготовки катализатора.

Успешность применения TiO_2 для фотохимического гидродехлорирования 2,2',3,4,4',5'-гексахлорбифенила (ПХБ 138) показана в работе [48]. Предварительно TiO_2 обрабатывают минеральной кислотой (HF), в качестве источника электромагнитного излучения используют ксеноновую лампу (150-900 нм) в сравнении с ультрафиолетовой. После анализа продуктов реакции установлено, что восстановительное деchlorирование ПХБ 138 протекает быстрее в присутствии ксеноновой лампы (в 1.3-1.6 раза) из-за ее более мощного излучения по сравнению с ртутным источником, а результирующим набором продуктов является смесь более низкохлорированных пентахлорбифенилов (ПХБ 99, ПХБ 87), тетрахлорбифенилов (ПХБ 66, ПХБ 49), трихлорбифенилов (ПХБ 28, ПХБ 17) и дихлорбифенилов (ПХБ 9, ПХБ 7). Характерной особенностью ПХБ 138 является предпочтительное удаление *мета*-атомов хлора при фотохимическом воздействии [48].

В других условиях фотохимической реакции ПХБ 138 проявляет иную реакционную способность [49]. Для гидродехлорирования используют $(\text{Et})_2\text{NH}$ в качестве донора электронов, ксеноновую лампу (210-310 нм) при экспозиции реакционной массы от 0.5 до 8 ч, находящейся в водно-ацетоновом растворе. Установлено, что глубина процесса гидродехлорирования ПХБ 138 зависит от времени экспозиции, а результатом фотохимической реакции является смесь менее хлорированных ПХБ: пентахлорбифенилов (ПХБ 123, ПХБ 97; обнаружены через 0.5 ч), тетрахлорбифенилов (ПХБ 70, ПХБ 67; детектированы через 1 ч), трихлорбифенилов (ПХБ 33, ПХБ 29, ПХБ 17; найдены через 2 ч) и дихлорбифенилов (ПХБ 12, ПХБ 9; обнаружены через 3 ч). Первоначальным актом всей цепи гидродехлорирования ПХБ 138 в указанных условиях является гомолиз связи *C-para-Cl* [49]. Здесь же сформулированы аналогичные выводы для технических ПХБ, находящихся в трансформаторном масле, содержащих также ПХБ 138 и подвергшихся точно такой же процедуре.

Практически все приведенные литературные данные сходны по своей сути: при воздействии электромагнитного излучения на различные ПХБ образуются более низкохлорированные конгенеры, а различаются в деталях: состав продуктов фото- и радиационно-химического гидродехлорирования зависит от вида источника

электромагнитных волн (длина волны, мощность, приложенный градиент поля и т. д.), времени экспозиции и реакционной среды.

Пример влияния типа растворителя на конверсию технических ПХБ, находящихся в составе жидкого диэлектрика, демонстрируют данные исследования [50]. При изучении фотолиза (254 нм) в среде ацетона конверсия ПХБ составляет 34 %, а в составе продуктов восстановительного дехлорирования незамещенный бифенил не обнаружен. При проведении той же реакции в среде *i*-PrOH с NaOH за 60 мин достигнута конверсия исходных ПХБ в 92 %, сопровождающаяся образованием смеси бифенила, кватерфенила и продуктов конденсации бифенила с *i*-PrOH [50].

При использовании *i*-PrOH, Et₃N в условиях γ - или ультрафиолетового излучения конверсия ПХБ в составе трансформаторного масла за 120 ч составляет 90 % [51]. Замена щелочного агента Et₃N на KOH позволяет увеличить выход продуктов восстановительного дехлорирования [51]. Убедительные доказательства благоприятного воздействия KOH на гидродехлорирование технических ПХБ («Арохлор 1254» и «Арохлор 1016») под действием γ -радиации в среде *i*-PrOH представлены в работе [52] в сравнении с NaOH и NH₄OH.

Обезвреживание ПХБ, находящихся в воде, под действием γ - или ультрафиолетового излучения в присутствии Et₃N и спиртов приводит к конверсии технических ПХБ до 83 и 60 % соответственно, что указывает на более высокую эффективность γ -радиации [53]. При воздействии γ -излучения на симметричный с низкой реакционной способностью конгенер - 2,2',6,6'-тетрахлорбифенил (ПХБ 54), находящийся в трансформаторном масле, его конверсия составляет 99 % [54].

Тенденцией исследований последних лет, посвященных восстановительному дехлорированию ПХБ под действием электромагнитного излучения, является поиск и конструирование новых типов реакторов, способствующих более эффективному удалению атомов хлора из ПХБ, которыми загрязнены природные матрицы [55-57]. К таким нововведениям можно отнести как реакторы, изготовленные из пластмассовых материалов [55], так и твердые вещества, имеющие пористую структуру [56,57].

Так, сообщается о новом типе фотохимического реактора, содержащем пластиковое кольцо вместо обычной кварцевой трубки [55]. По внешнему периметру кольца расположено пять ультрафиолетовых ламп, внутри кольца – еще один источник ультрафиолетового света. На примере обезвреживания «Арохлор 1254» показано, что

его гидродехлорирование в среде *i*-PrOH и щелочи начинается раньше, чем добавляется необходимая для процесса вода.

В качестве твердого пористого материала, добавляемого к почве, загрязненной техническими ПХБ, с целью активизации обезвреживания используют гранулированный активированный углерод [56,57]. Применение такого углерода объясняется двумя причинами: во-первых, пористая структура гранулированного углерода, поглощая микроволновое излучение, разогревается, что способствует усилению способности углерода как восстановителя, во-вторых, на ускорение гидродехлорирования ПХБ влияет их адсорбция из щелочного водно-спиртового раствора в подготовленные заранее поры углерода. По окончании процесса гранулированный активированный углерод подвергают очистке и восстановлению для повторного использования. Первые данные по использованию пористого углерода в качестве микрореактора для восстановительного дехлорирования ПХБ получены на примере 2,4,5-трихлорбифенила (ПХБ 29). Результат реакции – смесь три- и дихлорзамещенных ПХБ.

Использование микроволнового излучения для очистки почвы объясняется облегчением десорбции технических ПХБ с пористых поверхностей природных матриц, что способствует эффективности дальнейших технологических мероприятий [58,59], обеспечивающих обезвреживание ПХБ. В случае детоксикации трансформаторных масел применение микроволнового излучения необходимо для быстрого удаления продуктов реакции ПХБ за счет их летучести (испарения).

1.1.6. В субкритических условиях

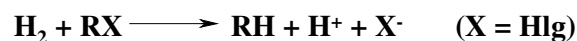
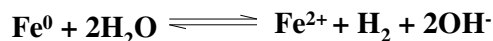
Под термином «субкритические условия» понимают нахождение системы в интервале температур между температурой кипения и температурой критического состояния при давлении, не меньшем давления равновесного пара. Создание таких условий для проведения химических реакций является энергозатратным процессом и требует сложного дорогостоящего оборудования. Следовательно, снижение себестоимости технологий, осуществляемых в субкритических условиях, можно реализовать за счет удешевления реагентов - участников процесса.

В отношении накопленных запасов ПХБ использование воды в субкритических условиях для восстановительного дехлорирования хлорароматических продуктов является перспективным методом как с точки зрения материальных затрат, так и с точки

зрения экологичности процесса. Использование субкритической воды для обезвреживания ПХБ и ПХБ-содержащих материалов является достаточно «молодым» методом и соответствует некоторым канонам «зеленой химии».

Гидродехлорирование ПХБ в среде субкритической воды осуществляется в присутствии металла (обычно Fe) в водных растворах [60] (Схема 1.23).

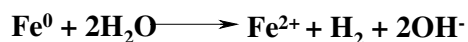
СХЕМА 1.23.



Характеристикой данного процесса гидродехлорирования является низкая эффективность за счет малого времени контакта выделяющегося *in situ* водорода с ПХБ и быстрой коррозии поверхности Fe с образованием на ней слоя оксидов, что делает недоступным оставшийся металл для реакции с водой.

Применение обескислороженной воды в субкритических условиях позволяет осуществить восстановительное деchlorирование ПХБ, в том числе технических, с высокой степенью конверсии исходных субстратов [60] (Схема 1.24).

СХЕМА 1.24.



В исследовании [61] представлены данные по гидродехлорированию 4-хлорбифенила (ПХБ 3) активированным Fe в среде субкритической воды (суперкритические условия созданы при помощи оборудования 260D Syringe Pump, температура 250 °C, давление не указано). Установлено, что эффективность удаления атомов хлора из ПХБ 3 зависит от природы активирующего агента и от размера частиц восстановителя. Предварительная обработка Fe соляной кислотой позволяет получить высокоактивный реагент с размером частиц $\sim 10^{-6}$ м. При этом площадь поверхности Fe увеличивается в 170 раз по сравнению с первоначальным реагентом, в том числе, из-за присутствия наноразмерных частиц металла. Другие минеральные кислоты такого

эффекта не дают. При использовании активированного таким образом Fe достигается 86 %-ная конверсия ПХБ 3 (по данным ГХ-МС). Сведения о составе продуктов реакции не представлены [61].

Высокохлорированные конгенеры ПХБ в субкритических условиях в присутствии воды и Fe полностью трансформируются в низкохлорсодержащие ароматические соединения. Так, например, 2,2',3,3',4,4',5,6,6'-нонахлорбифенил (ПХБ 207) при температуре 250 °С и давлении 100 атм за 90 мин трансформируется в смесь ПХБ, содержащую моно- ÷ гептахлорбифенилы с предпочтительным содержанием тетрахлорированных конгенов [60]. Аналогичные результаты представлены в исследованиях [62,63] на примере «Арохлор 1260» (250 °С, 10 МПа, 8 ч).

Применение для гидродехлорирования ПХБ в субкритической воде других металлов показывает, что Fe является не лучшим реагентом для данного процесса. Гораздо более активны Pb, Cu, Al и Zn [64]. Восстановительное дехлорирование «Арохлор 1254» удается осуществить в присутствии Cu (350 °С, 1 ч, конверсия 99 %) или Al (250 °С, 18 ч, конверсия 95 %). Во всех случаях результирующие смеси содержат набор низкохлорированных конгенов ПХБ, а реакционная способность металлов уменьшается в ряду $Pb \approx Cu > Al > Zn > Fe$.

Иные маршруты реакций рассматривают исследования, в которых металлы не используются [65-67]. В таких работах применяют либо H_2O_2 как окислитель в смеси с MeOH [65], либо сорастворители, содержащие в своих структурных формулах кислород и без него [66], либо воздушную смесь с избытком кислорода [67]. Результатами таких процессов в субкритических условиях могут быть как продукты гидродегалогенирования за счет водорода воды и растворителей, так и продукты окисления.

Так, 3,3',4,4'-тетрахлорбифенил (ПХБ 77) под действием субкритической воды, содержащей MeOH и H_2O_2 (500 °С, 25.3 МПа, 20.7 с), претерпевает **высокую конверсию (99.5 %)**, превращаясь в смесь 3,3',4-трихлорбифенила (ПХБ 35), 3,4,4'-трихлорбифенила (ПХБ 37), 3,3'-дихлорбифенила (ПХБ 11), 3,4-дихлорбифенила (ПХБ 12), 3,4'-дихлорбифенила (ПХБ 13), 4,4'-дихлорбифенила (ПХБ 15), 3-хлорбифенила (ПХБ 2), 4-хлорбифенила (ПХБ 3), бифенила, CO и CO_2 [65]. Конверсия ПХБ 77 сравнима с конверсией тетрахлорбифенилов, присутствующих в «Арохлор 1248».

Монохлорированные конгенеры (ПХБ 1, ПХБ 2 и ПХБ 3) в субкритических условиях (500 °С, 25 МПа) в присутствии соразтворителя, не содержащего кислород, подвержены конверсии только на 30 % [66]. Наоборот, в присутствии MeOH этот показатель возрастает до 97 %, а результатом реакции является смесь бифенила, продуктов раскрытия ароматических циклов и последующего окисления – ацетофенона и бензальдегида и CO, CO₂, HCl. При этом реакционная способность монохлорированных конгенов увеличивается в ряду ПХБ 1 < ПХБ 2 < ПХБ 3 [66].

Возможность деградации ПХБ под действием K₂CO₃ в суперкритической воде (500 °С, 3 ч) показана на примере 2,2',5,5'-тетрахлорбифенила (ПХБ 52) и 2,2',4,4',5,5'-гексахлорбифенила (ПХБ 153) [68]. В условиях субкритической реакции оба конгенера подвергаются высокотемпературной деструкции с образованием метана, бензола, толуола, этилбензола, ацетона и углеводородов с длиной цепи $\geq C_3$. Отметим, что основной вклад в содержание продуктов реакции вносит метан. Упаренные фракции полученных смесей (кроме газообразных продуктов) содержат менее 4 % нетрансформированных ПХБ. Для сравнения приведем пример очистки почвы от примесей ПХБ с использованием NaHCO₃ и воды (335 °С, 1 ч) [69]. Здесь основными продуктами реакции становятся низкохлорированные ПХБ, конверсия исходных загрязнителей составляет **99.79 %**. В обоих случаях выделившийся в любом виде хлор связывается в неорганические хлориды.

Технические ПХБ («Арохлор 1242», «Арохлор 1248») эффективно, но не количественно, дехлорируются под действием суперкритического CO₂, который является транспортным средством для хлорароматических субстратов через колонку, наполненную нульвалентными металлами или сплавом двух нейтральных металлов [70]. При этом конверсия ПХБ зависит от типа металла, температуры и давления. Активность металлов в процессе восстановительного дехлорирования ПХБ в среде суперкритического CO₂ уменьшается в ряду Fe > Ni > Zn > Cu, а наивысшая конверсия хлорароматических субстратов достигается при температуре 400 °С и давлении << 300 атм [70]. Эффективность такого гидродехлорирования зависит также от природы растворителей: смесь диглима и воды дает худшие результаты в сравнении со смесью диглима и ацетона. По данным ГХ-МС использование биметаллической фазы Ag/Fe позволяет дехлорировать «Арохлор 1242» **более** чем на **99.5 %**, а среди продуктов реакции регистрируются 2-хлорбифенил (ПХБ 1), 2,4-дихлорбифенил (ПХБ 7) и/или 2,6-

дихлорбифенил (ПХБ 10), метилбифенилы, диметилбифенилы, толуол и эфиры фталевой кислоты [70].

Аналогичная методика гидродехлорирования реализована на примере декахлорбифенила (ПХБ 209) в среде суперкритического CO_2 в сравнительно мягких условиях (H_2 , 70 °С, 0.5 ч, 0.69 МПа), катализатором служит $\text{Pd}_{(5\%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [71]. При этом наблюдается исчерпывающее гидрирование исходного вещества, а результатом реакции является дициклогексил с количественным выходом 96.9 %.

В целом, восстановительное дехлорирование и окисление ПХБ в субкритических условиях является трудоемкой и энергозатратной технологией. Однако приведенные выше результаты доказывают перспективность дальнейших исследований в этой области. Положительной стороной применения субкритических условий для обезвреживания ПХБ-содержащих материалов является возможность практически полного извлечения продуктов превращения из загрязненной матрицы [72].

1.2. Заместительное дехлорирование

В предыдущем разделе представлены методы химических превращений ПХБ, в результате которых протекает образование новых С-Н связей вместо связей С-Cl в ароматической структуре субстратов. При этом целевым продуктом был незамещенный бифенил. Данная глава содержит сведения о методах, реализация которых позволяет либо генерировать новые связи, отличные от связей С-Н, либо образовывать продукты более глубокого восстановления ПХБ.

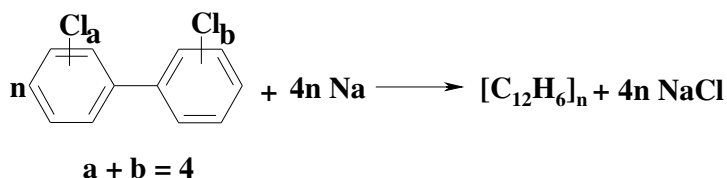
1.2.1. Под действием щелочных и щелочноземельных металлов и их оксидов

Среди технологических методов обезвреживания ПХБ под действием Na интерес, как и прежде, представляет дисперсный щелочной металл, на поверхности которого протекает основной процесс дехлорирования ПХБ [73-75]. Параллельно дехлорированию в реакционной массе также реализуются полимеризационные процессы. При этом в отсутствие растворителей с подвижной С-Н – связью (доноров водорода) дехлорирование ПХБ под действием Na протекает по типу реакции Вюрца, а в их присутствии – образовавшиеся арильные радикалы вовлекаются в цепь новых превращений [1].

Опубликованные в литературе результаты, посвященные данному процессу, относятся как к ПХБ-содержащим маслам, так и к отдельным конгенером. Так,

например, изучено дехлорирование конденсаторных масел с содержанием ПХБ от 10 до 30 % и показано, что с увеличением концентрации ПХБ температура их взаимодействия с Na должна быть увеличена с 60 до 120 °С [73]. При этом само конденсаторное масло берет на себя функции растворителя. Реакция протекает в инертной атмосфере, результатом является полимерный продукт, не содержащий атомов хлора (Схема 1.25).

СХЕМА 1.25.



Изучая маршруты реакций на примерах отдельных конгенов, возможные пути образования полимерных продуктов могут быть уточнены [74]. При проведении взаимодействий девяти конгенов с дисперсным Na в среде гексадекана в атмосфере азота установлено, что в каждом отдельно взятом случае результатами являются смеси двух соединений состава $\text{C}_{40}\text{H}_{54}$ и $\text{C}_{56}\text{H}_{86}$ (зарегистрированы два соединения с молекулярными масса 534.4183 и 758.6713 соответственно). Такими брутто-формулами, по мнению авторов, могут обладать продукты, полученные в результате сочетания радикалов на основе гексадекана (или двух таких радикалов) и двух радикалов из фенилциклогексилгексадиена. Во всяком случае, конверсия в данной реакции является полной, а хлорированных продуктов, кроме NaCl, не обнаружено [74].

При 60 °С дехлорирование конгенов протекает значительно медленнее, чем при 160 °С, а порядок удаления атомов хлора из структуры конгенов ПХБ является индивидуальным [74]. Большей склонностью к дехлорированию в данных условиях обладает наиболее замещенный атомами хлора фенильный фрагмент ПХБ. Причем, атом хлора, находящийся между двумя другими атомами хлорами, также является наиболее реакционноспособным благодаря суммарным электронным эффектам. Так, в случае 2,3',4,4',5-пентахлорбифенила (ПХБ 118), 2,2',4,4',5,5'-гексахлорбифенила (ПХБ 153), декахлорбифенила (ПХБ 209) и др. наибольшей способностью к дехлорированию обладают атомы хлора, находящиеся в *пара*-положении, меньшей – в *орто*-, наихудшей – в *мета*- [74].

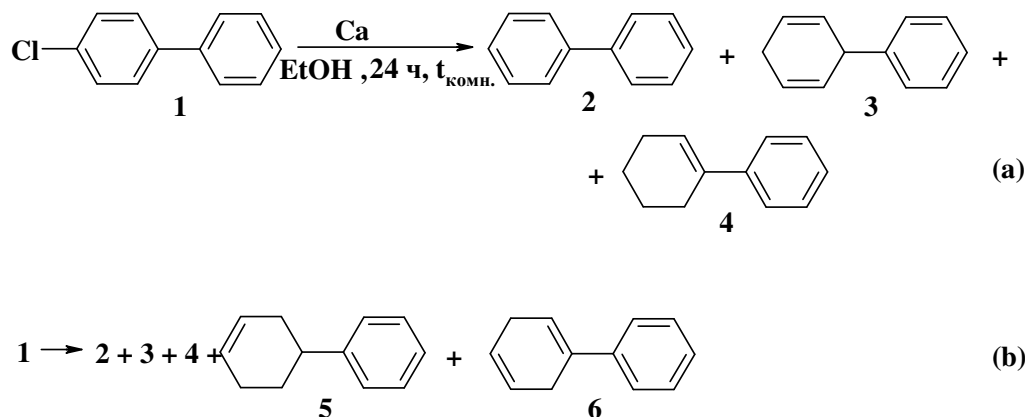
Вывод о предпочтительном вовлечении во взаимодействия *para*-атомов хлоров в структуре ПХБ установлен на примере реакции 2,2',4,4',5,5'-гексахлорбифенила (ПХБ 153) со сплавом К-Na в среде бензола или циклогексана в инертной атмосфере [76]. Первенство *para*-атомов хлоров объясняется с точки зрения стерического фактора: данные атомы хлора являются более доступными для дехлорирования сплавом К-Na. Результирующими продуктами являются смеси бифенила, циклогексилбензола и дициклогексила, содержание которых в общей смеси зависит от начальной температуры процесса дехлорирования ПХБ 153. Концентрация следовых количеств остаточных ПХБ в смеси, образовавшихся в результате ступенчатого дехлорирования, находится **на уровне 10^{-4} %** [76].

Как и в случае со щелочными металлами, результат дехлорирования ПХБ под действием Са зависит, главным образом, от температуры процесса и типа растворителя. При очистке конденсаторного масла от ПХБ (40 мас. %) трехкратным избытком щелочноземельного металла Са при температуре 600 °С в среде инертной атмосферы и тетраглима наблюдается полная деструкция ПХБ (конверсия 99.95 %) [77]. При этом основными продуктами дехлорирования являются CaCl_2 и уголь.

Дехлорирование ПХБ под действием Са в мягких условиях (н. у.) в среде EtOH позволяет не только эффективно удалить атомы хлора, но и получить ряд химических соединений [78,79]. В данном случае растворитель (EtOH) выступает как в роли источника водорода, так и в качестве реагента, удаляющего CaCO_3 -покрытие на поверхности Са, образовавшееся за счет углекислого газа атмосферного воздуха, что позволяет продолжить дехлорирование ПХБ [78]. Об этом свидетельствуют следующие результаты: **конверсия** ПХБ, находящихся в маслах, и индивидуальных конгенов составляет **от 99.45 % [78] до 99.96 % [79]** (по данным ГХ-МС). Результаты идентификации продуктов реакции 4-хлорбифенила (ПХБ 3) с Са представлены на Схеме 1.26 (путь *a*) [79], которые позднее были уточнены (путь *b*) [78] (Схема 1.26).

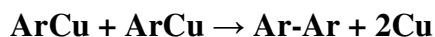
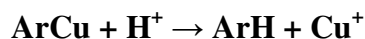
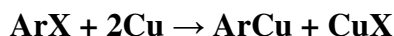
Возникновение такого разнообразия химических соединений в процессе дехлорирования ПХБ объясняется, исходя из множества вариантов образования арильных ион-радикалов, стремящихся к стабилизации за счет быстрого разрыва связи С-Cl [78]. При этом, благодаря сравнительно сильному электроноакцепторному эффекту атомов хлоров, в первую очередь дехлорированию подвергаются ПХБ с большим числом атомов хлора.

CXEMA 1.26.



Успешное дехлорирование технических ПХБ осуществляется при использовании смесей активных металлов с неактивными компонентами. В исследовании [80] сообщается о применении для этих целей колонок или фильтров, заполненных золой, содержащей Al (5.96 %), C (8.24 %), Ca (3.5-5.3 %), Fe (9.7-9.8 %), Mg (0.38 %), Si (33.96 %), Zn (0.2 %), Cr (0.2-0.22 %), Ni (0.36 %), Cu (0.29 %), Pb (8.6 %) и воду (2.41 %). При пропускании через данную смесь экстрагированных ПХБ (марка «Делор 103») или ПХБ без растворителя при температуре 260 или 340 °C наблюдается эффективное удаление атомов хлора из базовых смесей соединений (конверсия 87.6 и **99.9 %** соответственно) с преимущественным образованием бифенила. Остатки продуктов реакции представляют смеси моно-, ди-, трихлорбифенилов и незначительного количества бифенилена, образованного по реакции Ульмана из *орто*-дихлорзамещенных бифенилов (Схема 1.27).³

CXEMA 1.27.



В целом, развитие методов дехлорирования ПХБ под действием щелочных и щелочноземельных металлов не вносит коренных изменений ни в методики, ни в результаты процессов. Удаление атомов хлора действием Na, K или Ca остается

³ Схема 1.27 дана в редакции авторов статьи [80]

дорогостоящей и опасной технологией. Очистка масел, загрязненных ПХБ, кроме дехлорирования хлорароматических продуктов требует также полного извлечения продуктов реакции и инертности самих масел к действию щелочных и щелочноземельных металлов. В противном случае дальнейшая эксплуатация очищенных от ПХБ материалов невозможна по причине снижения их качества [1].

Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов также являются активными реагентами для удаления атомов хлора из ПХБ. Их себестоимость в отличие от чистых металлов является сравнительно низкой. Наиболее доступными для этих целей реагентами являются CaO и MgO [81,82].

Так, например, перспективный способ обезвреживания технических ПХБ (марка «Совтол-10») предложен в патенте [81]. Суть изобретения заключается в первоначальном взаимодействии технических ПХБ с трехкратным избытком CaO (или с водорастворимыми солями сульфокислот). Результатом экзотермической реакции является гидрофобный порошкообразный продукт.^и Для большего связывания полученные вещества обрабатывают битумом из расчета 150-200 г на 1 кг базового материала. Заблокированные таким образом продукты химической трансформации «Совтола-10» готовы к захоронению, что подтверждается отсутствием ретрансформации ПХБ из конечных веществ, зарегистрированной через 8 месяцев [81].

Практически 100 %-ная конверсия ПХБ наблюдается при их взаимодействии с CaO , SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 или их смесями без доступа кислорода при температуре 800-1100 °С в присутствии графита или угля [82]. Для нагрева реактора до необходимой рабочей температуры используют либо электрические нагревательные элементы (например, нагревательные рубашки, состоящие из разъемных по продольной оси половин), либо индукционный нагрев. В качестве оживающего газа используют CO_2 . Под действием высоких температур хлорированные ароматические углеводороды (ПХБ) разлагаются на простейшие компоненты: HCl , H_2 , алканы и Cl_2 . Газообразные Cl_2 и HCl с оксидами металлов образуют хлориды металлов. Наряду с ними в ходе реакции образуются H_2 и CO , которые могут использоваться в качестве синтез-газа для получения электроэнергии или для синтеза других химических продуктов. По утверждению авторов изобретения [82], образование экологически вредных соединений, таких как ПХДД, ПХДФ или фосген (COCl_2) в условиях реакции маловероятно. Однако, учитывая правило трех «Т»,

^и в работе [81] отсутствуют структурные формулы образовавшихся продуктов.

можно утверждать, что такие выводы без аналитического контроля являются голословными и неубедительными, что ставит под сомнение выбор данной технологии для уничтожения техногенных ПХБ.

1.2.2. Нуклеофильное замещение ароматически связанных атомов хлора

Общеизвестно, что нуклеофильный обмен атома галогена, непосредственно связанного с ароматическим ядром, на другие заместители протекает труднее, чем в случае атома галогена, находящегося в алкильной цепи. Вместе с тем, еще в первой половине XX века развитие науки и техники позволило упростить этот процесс и сделать его рядовым в случае ароматических соединений, имеющих атомы галогенов непосредственно в ароматических ядрах. Совершенствование техники процессов нуклеофильного замещения ароматически связанных атомов галогена на другие группы первоначально было связано с проведением реакций при повышенных температуре и давлении, затем - с пониманием влияния на ход целевых процессов других заместителей ароматического ядра (активирующих групп), наличие которых приводит к понижению энергии активации исходного субстрата [83]. Существенное значение в развитие реакций этого типа внесло открытие каталитического действия Cu и ее соединений. Применение медных катализаторов позволило значительно снизить температуру и ускорить процесс для ряда реакций обмена атома галогена.

Благодаря развитию методов нуклеофильного замещения в хлорароматических субстратах мировая промышленность смогла организовать крупнотоннажные производства полезных для практики продуктов: фенола, анилина, нафтиламина, *орто*- и *пара*-нитроанизола, *пара*-фенетола и др.

Значительный теоретический и практический вклад в развитие науки и производства, связанных с химией галогенароматических соединений, внесли работы Н.Н. Ворожцова (ст.) и его последователя - Н.Н. Ворожцова (мл.).

Если обратиться к реакциям нуклеофильного замещения атомов хлора, непосредственно находящихся в ядрах конгенеров ПХБ, то идеальным решением проблемы обезвреживания этого вида техногенных отходов мог бы стать обмен всех атомов хлора на такие группы, которые не вносят вклада в токсичность соединений в целом или приводят к резкому снижению токсичности базовых соединений и

образованию малотоксичных структур. Однако кажущаяся простота такого решения на практике сопровождается колоссальными трудностями.

1.2.2.1. Реакции полихлорбифенилов с алкоголятами

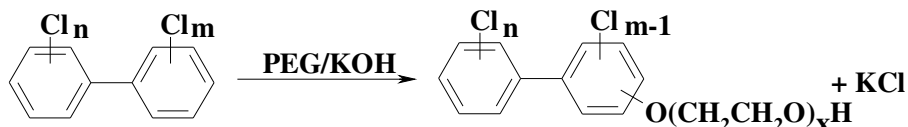
Взаимодействия конгенов ПХБ с алкоголятами щелочных металлов осуществляются по механизму нуклеофильного замещения и относятся к неdestructивным методам. Преимущества данных методик подробно освещены в обзоре [1], среди них: простота осуществления процессов обмена атомов хлора на алкокси-заместители, универсальность метода, широко употребляемого для детоксикации почв, шламов, сточных вод и в целях очистки ПХБ-содержащего оборудования. К недостаткам этих процессов можно отнести быстрый износ оборудования, в котором проводится процесс переработки ПХБ, из-за агрессивности реакционных сред и необходимость нейтрализации щелочных отходов. Тем не менее, возвращение исследователей к проблематике обезвреживания ПХБ алкоксидами щелочных металлов показывает перспективность метода в целях снижения токсичности базовых ПХБ за счет снижения количества атомов хлора в их молекулах и предподготовки технических ПХБ для возможной биodeградации.

Демонстрация удобного метода очистки трансформаторов от остатков ПХБ, представленная в исследовании [84], подкреплена еще несколькими работами [85,86]. Суть методики, осуществленной в работе [84], состоит в обработке остатков технических ПХБ, находящихся внутри трансформатора, смесью КОН и высших полиэтиленгликолей (ПЭГ) при температуре 100 °С в течение 2 ч. Результатом такого воздействия на ПХБ является образование продуктов замещения некоторых атомов хлора на полиэтиленгликолятные группы. Последующее удаление твердых воскообразных соединений со стенок трансформатора не представляет сложностей. Учитывая, что результирующие смеси являются хорошо растворимыми в воде, их следовые количества могут быть удалены водой. Вопрос о реакционной способности технических ПХБ в работе [84] не рассматривался.

Позднее при удалении следов технических ПХБ из диэлектрических масел под действием КОН и ПЭГ-400 при 110 °С установлено, что реакционная способность конгенов, содержащих 5-7 хлоров, значительно выше, чем реакционная способность три- и тетрахлорированных конгенов ПХБ [85]. Также отмечается влияние

соотношений *КОН:ПЭГ* и *ПЭГ:диэлектрическое масло* на степень дехлорирования ПХБ (конверсию) [85]. Оптимальными условиями процесса замещения атомов хлора в ПХБ на алкокси-группы являются соотношение *КОН:ПЭГ* равное 2,0, соотношение *ПЭГ:диэлектрическое масло* равное 0,2, время реакции – 5 ч. При этом достигается конверсия ПХБ в **99.8 %** (Схема 1.28).

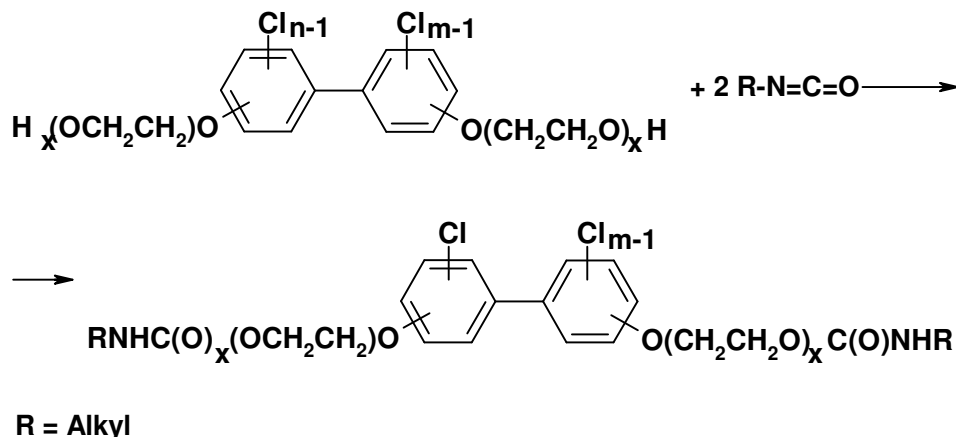
СХЕМА 1.28.



Необходимо учесть, что эта схема не отражает восприимчивость отдельных конгенов ПХБ к замещению. По результатам ГХ установлено, что в условиях процесса протекает замещение лишь одного атома хлора на полиэтиленгликолятную группу [85]. Кинетика данного процесса изучена позже [86].

Продукты модификации технических ПХБ различными ПЭГ становятся объектами дальнейших химических превращений в целях полной детоксикации техногенных отходов. Реализованный в патенте [87] подход к химической переработке «Трихлорбифенила» (конденсаторного диэлектрика) и «Совола» или «Совтола-10» (трансформаторной жидкости) заключается в обработке технических ПХБ смесью гидроксилсодержащих соединений (ПЭГ, глицерин, сахароза, триэтаноламин, полиэферы полиолов; упрощенная формула – ROH) и изоцианатов $\text{RN}=\text{C}=\text{O}$ при температуре 25-50 °С. После охлаждения реакционной массы до комнатной температуры содержимое реактора сливают в специальные формы, в которых происходит его застывание. При этом образуется твердый органический гидрофобный продукт – хлористый бифениламиниизоцианат (в редакции авторов изобретения). Дополнительных сведений о строении полученных соединений авторами не представлено [87]. Однако можно предположить, что первоначально происходит взаимодействие ПХБ с полигидроксипроизводными аналогично Схеме 1.28, а затем свободные НО-группы вовлекаются в реакцию с изоцианатами [87] (Схема 1.29).

CXEMA 1.29.



Преимуществом этого метода обезвреживания ПХБ является перевод жидких техногенных отходов в твердые продукты. Полнота дезактивации ПХБ дополнительно доказана обследованием бифениламинизоцианата хлористого на предмет ретрансформации ПХБ из продукта реакции по истечении длительного срока (8 месяцев). Выявлено, что остаточное количество ПХБ, найденное после реакции и спустя несколько месяцев, находится на одном уровне и соответствует требованиям нормативных актов (не более 50 мг/кг сухого вещества). При этом **степень обезвреживания ПХБ составляет 99.999 %**.

Исследования о химических превращениях ПХБ под действием ПЭГ и щелочей сообщают о возможностях модификации этого процесса. С целью ускорения процесса дехлорирования в реакционную смесь добавляется нещелочной металл, например, Al [88,89]. Разработанные методики применяются для объектов, загрязненных техническими ПХБ.

При детоксикации трансформаторного масла, содержащего «Арохлор 1242», «Арохлор 1254» и «Арохлор 1260», смесью Al, KOH и ПЭГ-600 (100 °C, 2 ч) установлено, что степень дехлорирования достигает 78 % с полной конверсией конгенов, содержащих 7-9 атомов хлора [88]. При увеличении температуры и времени процесса (150 °C, 4 ч) **удаление атомов хлора достигает 99.99 %**. Нуклеофильному замещению в условиях реакции не подвержены содержащиеся в малых количествах дихлорбифенилы (менее 0.01 %).

Аналогичный результат наблюдается также при очистке почвы от трансформаторного масла марок «Арохлор 1242» и «Арохлор 1254» с использованием

ПЭГ с молекулярной массой ≥ 6000 (100 °С, 2 ч) [89]. По окончании процесса в результате анализа экстракта, содержащего непрореагировавшие ПХБ, установлено наличие в нём следовых количеств ди-, три- и тетрахлорбифенилов.

Закономерности, обнаруженные в ходе изучения процессов нуклеофильного замещения ароматически связанных атомов хлора в конгенерах ПХБ, полностью подтверждают выводы других разделов данной главы: наиболее реакционноспособными конгенерами являются соединения с наибольшим числом атомов хлора, наименьшей склонностью к любым видам взаимодействия обладают конгенеры с наименьшим числом электроноакцепторных заместителей.

1.2.2.2. Гидролиз

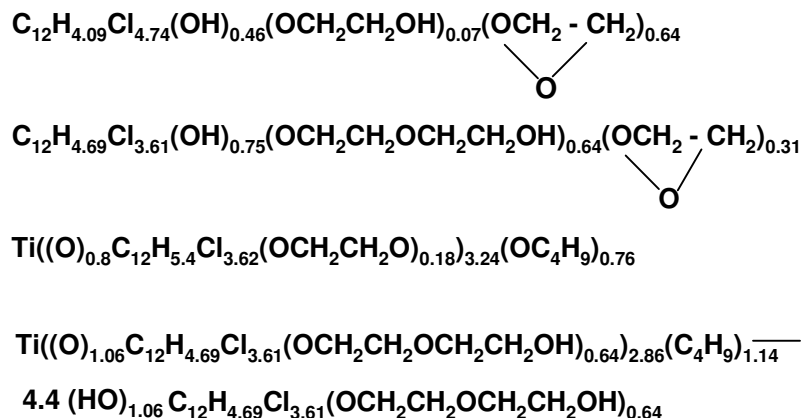
Аналогичные результаты получены в ходе исследования гидролиза смеси конгенов ПХБ марки «Совол» [90]. Гидролиз смеси конгенов проведен раствором КОН в ДМСО и воде. Анализ выделенных после реакции смесей показывает, что некоторые тетрахлорбифенилы (ПХБ 52, ПХБ 47, ПХБ 44) не подвергаются гидролизу, а ПХБ 49 и ПХБ 70 реагируют частично. Пиков исходных пента- и гексахлорбифенилов на хроматограммах не зарегистрировано. Основные продукты реакции – моногидроксиполихлорбифенилы. В целом, реакционная способность конгенов ПХБ смеси «Совол» уменьшается при переходе от гекса- к тетрахлорбифенилам.

Дальнейшая функционализация гидроксипроизводных ПХБ в глицидные эфиры и титанаты показывает возможность их использования для получения полезных для практики материалов, например, компонентов эпоксидных композиций [91-93]. Причем, глицидные производные применяют в качестве активных разбавителей, а титанаты – в качестве новых отвердителей эпоксидных составов (Схема 1.30).

Для отвержденных эпоксидных композиций проведены термомеханические исследования, получены данные по термоокислительной деструкции, измерена удельная ударная вязкость и определена прочность склеивания стали. По результатам исследований показана потенциальная возможность использования глицидных и титаносодержащих производных ПХБ для получения эпоксидных полимеров, которые представляют собой нерастворимые, пространственно сшитые стеклообразные высокомолекулярные соединения, способные в области температур 40-250 °С проявлять

высокоэластические свойства. Данные полимеры обеспечивают достаточно высокий уровень тепло- и термостойкости и механических свойств.

СХЕМА 1.30.



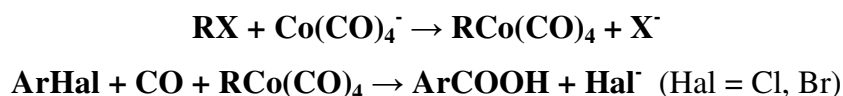
Токсикологические исследования полученных полимерных продуктов не проводились.

1.2.2.3. Карбонилирование

Перечисленные в данном разделе химические процессы с участием ПХБ и различных нуклеофилов подтверждают известный факт о низкой реакционной способности неактивированных арилхлоридов в реакциях нуклеофильного замещения. Карбонилирование ПХБ также можно отнести к процессам частичного дехлорирования.

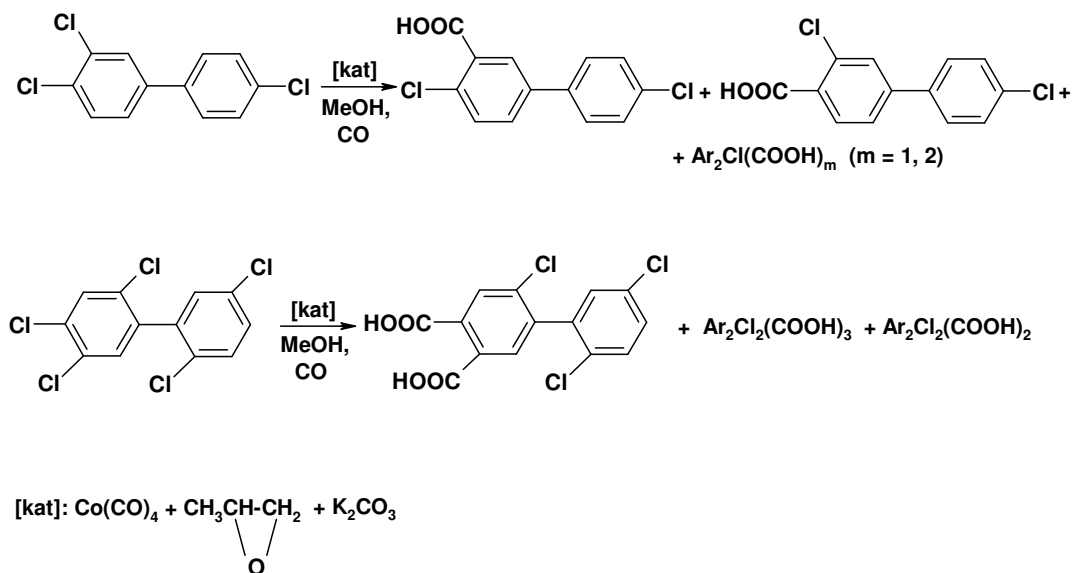
Достижением последних лет в плане развития методик карбонилирования ПХБ является введение в практику органического синтеза перспективных каталитических систем, основу которых составляют модифицированные карбонилы Со, что позволяет осуществлять превращения ПХБ в сравнительно мягких условиях (~ 60 °С, 0.1 МПа) [94]. При этом истинными катализаторами в реакции карбонилирования являются алкилкобальткарбонильные комплексы, образованные *in situ* из тетракарбонилкобальт-аниона и активатора (Схема 1.31).

СХЕМА 1.31.



В роли активаторов могут выступать бензил- и алкилгалогениды, а также эпоксиды и галогенгидрины. При этом наибольшая активность в реакциях карбонилирования арилгалогенидов установлена для каталитических систем на основе карбонила Со, модифицированного эпоксипроизводными. В исследовании [95] в качестве модификатора представлен пропиленоксид, а карбонилирование индивидуальных конгенов ПХБ протекает в среде СО и MeOH (60 °С, 1 атм)^к (Схема 1.32).

СХЕМА 1.32.



Результаты введения в практику каталитической системы на основе карбонила Со и активатора продемонстрированы в патенте [96] на примере обезвреживания технических ПХБ (марки «Совол» и «Совтол-10»). Карбонилирование ПХБ проводят в атмосфере СО (55-70 °С, 1-3 атм) в среде низших алифатических спиртов, преимущественно MeOH, с использованием карбонатов, гидроксидов, алкоголятов щелочных или щелочноземельных металлов.

Каталитическая система содержит карбонил Со или соль щелочного или щелочноземельного металла карбонила Со (например, NaCo(CO)₄ или KCo(CO)₄) и активатор (сокатализатор) – эпоксипроизводные. Необходимое количество катализатора 0.2-5.0 мольн. % на 1 моль ПХБ, сокатализатора – 10-80 моль на 1 моль карбонила Со. Авторами патента [96] установлено, что техническая смесь ПХБ в условиях процесса

^к в работе [95] исследовано карбонилирование 12 конгенов, на Схеме 1.32 представлены типовые результаты

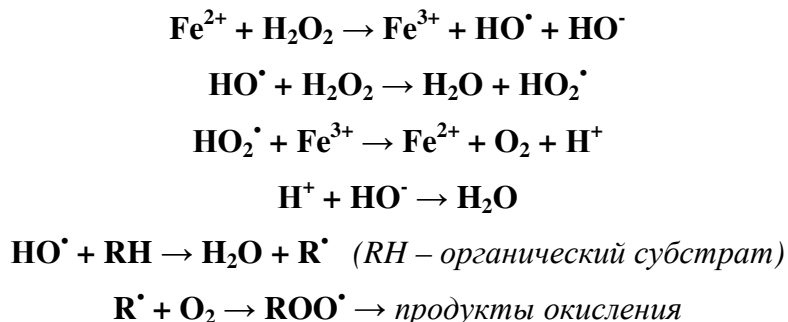
карбонилирования превращается в нетоксичные карбоксильные соединения (кислоты или сложные эфиры) с низким содержанием атомов хлора **при максимальной конверсии** исходных ПХБ ~ **99 %** (в отдельных случаях). Идентификация синтезированных хлорароматических кислот посредством ГХ-МС подробно описана в статье [97].

1.3. Окислительные методы

1.3.1. Под действием реактива Фентона

Наиболее эффективный путь окисления органических продуктов – применение реагентов с высоким окислительным потенциалом. К этому типу химических реагентов относится реактив Фентона, состоящий из смеси FeSO_4 и H_2O_2 , способной продуцировать гидроксил-радикал (HO^\bullet) [98,99]. Поскольку гидроксильные радикалы обладают высокой реакционной способностью, то они легко окисляют при комнатной температуре даже очень устойчивые органические соединения, к которым можно отнести хлорароматические продукты (Схема 1.33).

СХЕМА 1.33.



Несмотря на широкую известность реактива Фентона, его применение для целей окислительной деградации ПХБ ограничено по многим причинам и в обзоре [1] не освещалось.

Окисление ПХБ реактивом Фентона не может применяться для 100 %-ного удаления атомов хлора из хлорароматических структур [98,99], а лучшими объектами для обработки смесью FeSO_4 и H_2O_2 являются ПХБ-загрязненные материалы и объекты окружающей среды (в основном, почва). Частичное удаление атомов хлора из ПХБ под действием реактива Фентона является процессом предподготовки хлорароматических

структур для дальнейшей биodeградации, так как уменьшение количества атомов хлора увеличивает солюбилизацию низкохлорированных ПХБ в воде, что способствует увеличению активности микроорганизмов окружающей среды по отношению к вновь образовавшимся производным.

Эффективность реактива Фентона зависит, главным образом, от правильно подобранного соотношения FeSO_4 и H_2O_2 и pH реакционной среды [98]. При окислении технических ПХБ на примере «Делор 103» (эквивалента «Арохлор 1248») обнаружено, что наиболее благоприятно на хлорароматический субстрат действует реактив Фентона, приготовленный из 1 ммоль FeSO_4 и 1 моль H_2O_2 , при pH 3.0. Результаты окисления установлены после пятидневного встряхивания «Делор 103» с реактивом Фентона при температуре 28 °C: общая концентрация 41 конгенера, составляющих «Делор 103», снижена; ни один из конгенов не трансформировался полностью; скорость реакции окисления выше для менее хлорированных ПХБ. Аналогичные выводы представлены в исследовании [100] на примере «Арохлор 1242», находящегося в почве.

Окисление конгенов ПХБ реактивом Фентона – процесс, зависимый от количества атомов хлора в структурах ПХБ, и последующая биodeградация продуктов со сниженным количеством атомов хлора зависит только от количества атомов галогена в хлорароматических структурах [98].

Воздействие реактива Фентона на ПХБ в присутствии MeOH (90 °C) приводит к протеканию двух последовательных процессов: сначала – дехлорирования, а затем – окисления дехлорированного продукта до CO_2 [101].

Реакция ПХБ с реактивом Фентона ускоряется под действием ультрафиолетового излучения и приводит к полной минерализации 4-хлорбифенила (ПХБ 3) и 4,4'-дихлорбифенила (ПХБ 15) до HCl, CO_2 и H_2O [102].

Таким образом, можно предположить, что низкохлорированные конгенеры ПХБ под влиянием реактива Фентона первоначально полностью дехлорируются, образуя HCl и соединения, содержащие только атомы C и H, которые затем окисляются до CO_2 и H_2O . Среднехлорированные конгенеры претерпевают лишь первую стадию всей цепной реакции окисления, образуя конгенеры с меньшим числом атомов хлора. А для высокохлорированных конгенов окислительный потенциал реактива Фентона оказывается бесполезным.

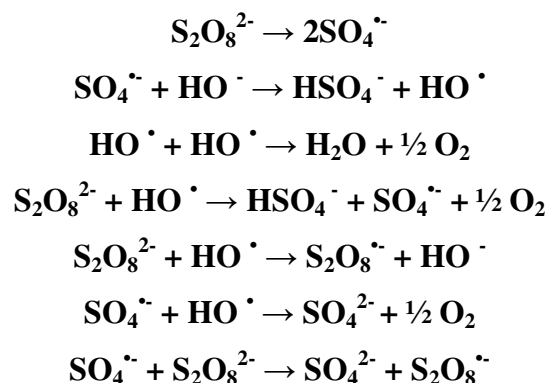
Кроме того, известные факты по использованию смеси FeSO_4 и H_2O_2 для окисления моноароматических хлорсодержащих соединений, когда образуются более токсичные ПХДД и ПХДФ, дают основания сомневаться в широком развитии и востребованности процессов окисления ПХБ под действием реактива Фентона [103].

1.3.2. Под действием неорганических персульфатов

Неорганические персульфаты также являются реагентами с высоким окислительным потенциалом. Механизм их действия подробно изучается, поскольку неорганические персульфаты могут эффективно использоваться для очистки грунтовых вод и загрязненных почв [104]. Благодаря сравнительно простой активации персульфат-аниона в предповерхностных слоях загрязненных объектов образуются активные частицы, способные деструктировать загрязнители органической природы, в том числе, СОЗ. В литературе неорганические персульфаты представлены как «реагенты для окисления *in situ*» (the *in situ* chemical oxidation (ISCO)).

Способы генерирования радикальных частиц из неорганических персульфатов в водных средах с различным значением pH подробно освещены в работах [105-112]. В щелочных средах персульфат-ион ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) образует *in situ* ион-радикальные частицы $\text{SO}_4^{\cdot-}$, которые являются источником возникновения других реакционноспособных субстратов. Суммарно вся цепочка процессов, протекающая при различных температурах (комнатной или повышенной), представлена на Схеме 1.34 [110,113,114].

Схема 1.34.



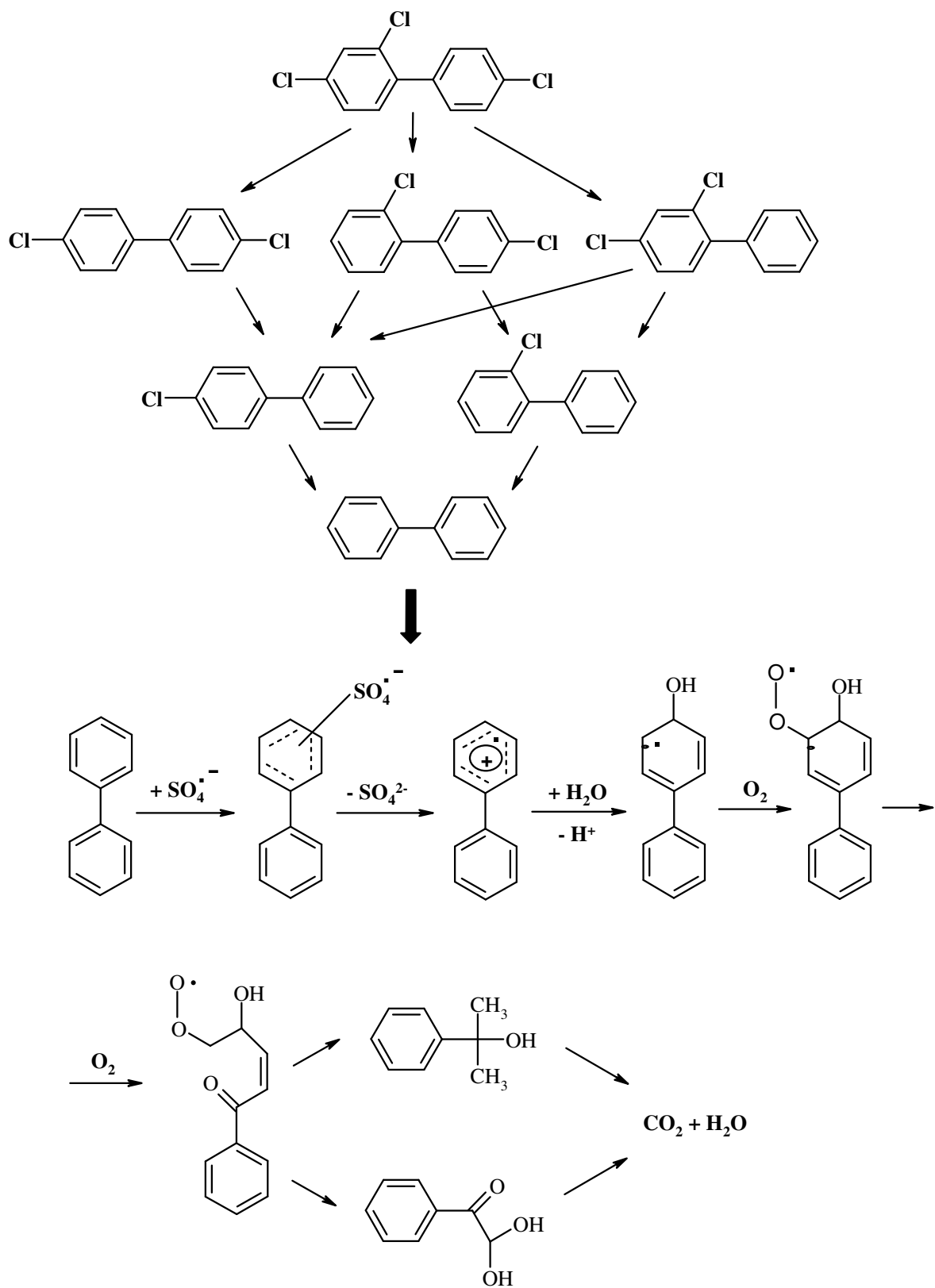
Образование *in situ* широкого ряда активных частиц приводит к протеканию конкурирующих процессов. Обладая сильными окислительными свойствами, сульфат

анион-радикал ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) может взаимодействовать с органическими соединениями по трем направлениям. В реакционной массе возможны реализация механизма одноэлектронного переноса от $\text{SO}_4^{\bullet-}$ к органическому субстрату, протекание отщепления атома водорода из органической структуры, а также осуществление присоединения высокоактивных частиц к ненасыщенным фрагментам (алкеновым, диеновым, ареновым) или их элиминирование.

Так, при исследовании окислительной деструкции различных конгенов ПХБ в присутствии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ при температуре 10-40 °C в течение 8 ч установлена полная деградация 2-хлор-, 4-хлор- и 2,4-дихлорбифенила [115]. Наибольшая скорость окисления наблюдалась в течение первых 2 ч взаимодействия: 98 % для 2-хлорбифенила, 90 % для 4-хлорбифенила, 79 % для 2,4-дихлорбифенила, 69 % для 2,4'-дихлорбифенила и 48 % для 2,4,6-трихлорбифенила. Установлено, что с увеличением количества атомов хлора в структурах конгенов ПХБ скорость окислительной деструкции заметно снижается. На Схеме 1.35 представлен предположительный механизм трансформации ПХБ под действием неорганического персульфата на примере 2,4,4'-трихлорбифенила.

Примеров полной окислительной деструкции средне- и высокохлорированных конгенов ПХБ под действием персульфатов в литературе не найдено, что говорит об ограничении действия этих неорганических солей в связи с недостаточностью окислительного потенциала. Их действие распространяется только на низкохлорированные конгены, как и в случае с реактивом Фентона.

CXEMA 1.35.



1.3.3. Другие методы окисления

В этом разделе собраны окислительные методы, не нашедшие пока широкого распространения в практике органического синтеза для целей обезвреживания ПХБ.

Выше представлено исследование [48] (стр. 44), показывающее эффективность применения обработанного минеральной кислотой TiO_2 в целях гидродехлорирования 2,2',3,4,4',5-гексахлорбифенила (ПХБ 138). Процесс протекает в водной среде в присутствии ксеноновой лампы (338 нм).

Взаимодействие конгенов ПХБ с наноразмерным TiO_2 в воде является примером окислительной деградации ПХБ [116]. Облучая смесь три- и тетрахлорбифенилов в воде без применения катализа, за 4 ч удается трансформировать лишь 10 % исходных ПХБ [116]. Использование же наночастиц TiO_2 при сохранении остальных параметров реакции позволяет за 3 ч достигнуть конверсии ПХБ ~ 90 %. При этом основными продуктами реакции являются гидроксипроизводные ПХБ: 2,3,3',4'-тетрахлорбифенил (ПХБ 56) образует 4-гидрокси-2',3,3'-трихлорбифенил и 2-гидрокси-3,3',4'-трихлорбифенил, а 2,3',4',5'-тетрахлорбифенил (ПХБ 70) - 4-гидрокси-2',3,5'-трихлорбифенил и 2-гидрокси-3',4',5'-трихлорбифенил.

Заслуживает внимания также исследование [117]. После ультразвукового воздействия на 2-хлорбифенил (ПХБ 1), 4-хлорбифенил (ПХБ 3) и 2,4,5-трихлорбифенил (ПХБ 29), находящихся в воде, образуется смесь продуктов, среди которых обнаружены этилбензол, диэтилбензол, дибутилбифенил, фенол, пропилфенол и ди-*трет*-бутилфенол (по данным ГХ-МС). Данная методика требует дальнейших исследований и оптимизации условий по причине низкой конверсии конгенов ПХБ: для ПХБ 1 она составляет 77 %, для ПХБ 3 – 79 %, для ПХБ 29 – 70 %.

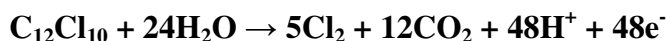
1.4. Электрохимические методы

Электрохимические технологии дехлорирования ПХБ практически лишены перспективы использования для широкомасштабного обезвреживания ПХБ и ПХБ-содержащих материалов. Основными тенденциями последних лет в отношении развития электрохимических методов переработки хлорароматических продуктов становятся поиски материалов для электродов, электрохимических сред и посредников для увеличения выхода по току.

В условиях электрохимического процесса может быть осуществлен как процесс окисления, так и восстановительное дехлорирование ПХБ.

В обзоре [118] отмечается, что на сегодняшний день имеется достаточно скромный материал, посвященный электрохимическому окислению хлорароматических соединений. Основными продуктами окисления хлорароматических субстратов являются фенолы. Более глубокое электрохимическое окисление (при высоком потенциале анода) тех же соединений приводит к образованию CO_2 и Cl_2 , но является экономически необоснованным из-за низких выходов по току и высоких энергетических затрат (Схема 1.36).

СХЕМА 1.36.



Электрохимическое окисление хлорсодержащих ароматических соединений, в том числе, ПХБ, требует высоких положительных потенциалов. Следовательно, аноду необходимо обладать значительным сопротивлением к электрохимической коррозии, что заставляет исследователей находиться в постоянном поиске материалов для электродов. Предпочтительное направление разработки новых типов электродов – модификация поверхности традиционных электродов методом нанесения тонкослойных покрытий, содержащих металлы Ti, Zr, Ta и Nb.

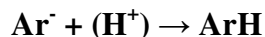
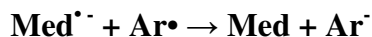
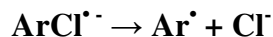
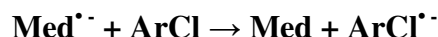
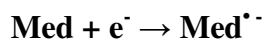
Проблема электрохимического окисления ПХБ на сегодняшний день остается открытой и недостаточно изученной.

Более перспективной стороной электрохимических процессов с участием ПХБ является восстановление, суть которого сводится к переносу двух электронов (из расчета на каждый атом хлора) к органическому субстрату, вследствие чего осуществляется выброс Cl^- . При этом катод, выполненный обычно из Pb, должен иметь высокий потенциал, а электрохимическое восстановление может осуществляться в неводных средах (ДМФА, ДМСО, CH_3CN и др.). С теоретической точки зрения, восстановителем в неводных средах является водород, образовавшийся из растворителя под действием Ar^\bullet , перенос которого к хлорароматическому соединению конкурирует с доставкой электронов.

Высокохлорированные ПХБ более склонны к восстановлению в условиях электрохимической реакции, образуя низкохлорированные ароматические и неароматические соединения [118]. В случае монохлорбифенилов (ПХБ 1, ПХБ 2 и ПХБ 3) продуктами реакции являются смеси фенилциклогексана, фенилциклогексена и фенил-1,4-циклогексадиена.

В последние годы для облегчения электрохимического восстановления ПХБ, протекающего на катоде, применяют соединения-посредники (*mediators (Med)*) [118,119]. К ним относятся производные полициклических ароматических углеводородов (антрацена, фенантрена и др.). Смысл их введения в электрохимическую реакцию – активизация процесса переноса электронов к хлорароматическому субстрату (Схема 1.37).

СХЕМА 1.37.



Значительным вкладом в развитие электрохимических методов обезвреживания ПХБ является введение в практику поверхностно-активных веществ (ПАВ) для увеличения солюбилизации липофильных субстратов в водных средах и защиты электродной поверхности, что, в конечном итоге, улучшает перенос электронов. Отметим также, что проведение электрохимических процессов с участием ПХБ в водных средах всегда сопряжено с конкурирующей реакцией – электролизом воды, на которую затрачивается большая доля энергии. В связи с этим выходы по току невелики и составляют 40-50 %. Использование ПАВ затрудняет побочный процесс электролиза воды и улучшает выходы по току целевых соединений.

Успешное дехлорирование 2,4,5-трихлорбифенила (ПХБ 29) представлено в исследованиях [120,121]. Здесь в качестве катода использован пористый Pd, модифицированный Ti [120] или Ni [121]. Электрохимическое восстановление проведено в водном растворе MeOH в присутствии четвертичных аммониевых солей

(ЧАС). Через 9 ч общая конверсия ПХБ 29 достигает 96.2 %, а конверсия до бифенила – 89.6 % (по данным ГХ-МС) [120].

Результаты электрохимического гидродехлорирования 2-хлорбифенила (ПХБ 1) представлены также в работах [122,123]. В этих исследованиях нестандартной является подготовка графитового электрода к эксплуатации в условиях электрохимического процесса. Его покрывают металлом Pd, образовавшимся *in situ*, а затем вносят водный MeOH, ПХБ 1 и ПАВ (ЧАС). Через 4 ч конверсия ПХБ 1 составляет 66.4 % [122].

Электрохимический процесс с участием стальных электродов в растворе H_2SO_4 можно отнести к модификации окисления ПХБ реактивом Фентона [124]. Здесь образование окисляющего агента происходит за счет электрохимической реакции, внесения H_2O_2 извне не требуется, а Fe^{2+} генерируется из стальных электродов. Добавление в электролит серной кислоты позволяет поддерживать благоприятный низкий показатель pH среды. Параллельно протекающие процессы окисления и восстановления позволяют трансформировать «Арохлор 1248» в бифенил (3.5 %) и низкохлорированные конгенеры ПХБ с предпочтительным удалением *мета*- и *пара*-атомов хлора [124].

Каких-либо других значимых работ, посвященных электрохимическому окислению и восстановлению ПХБ и опубликованных за последнее десятилетие, нами не найдено. Отсутствие интереса к этой области исследований можно объяснить следующими причинами: относительно низкие конверсия и выход по току, высокая коррозия электродов, применение сильноразбавленных растворов ПХБ, конкурирующие процессы, неоднозначность окисления и восстановления ПХБ и, как результат, смеси продуктов электрохимических реакций.

1.5. Электрофильное ароматическое замещение

Исследование процессов электрофильного замещения ПХБ носит эпизодический характер, так как в данных превращениях конгенов ПХБ удаление атомов хлора из субстратов не происходит, а снижение содержания хлора связано всего лишь с увеличением молекулярных масс продуктов реакций из-за дополнительно введенных функциональных групп. Тем не менее, данные процессы могут служить промежуточными для вовлечения производных ПХБ в последующие превращения. Это связано с облегчением нуклеофильного замещения атомов хлора из производных ПХБ,

синтезированных в результате электрофильного замещения. Известно, что электроноакцепторные группировки, такие как NO₂, CN, COR (R=H,Alk), COOH, SO₃H, SO₂H и в меньшей степени N=NAr, введенные в *орто*- или *пара*-положения ароматического ядра по отношению к атомам хлора, активируют связь C-Cl, обеспечивая подвижность Cl в реакциях нуклеофильного замещения атома галогена на другие группы [83]. Просчитать активирующее действие ориентантов второго рода и предсказать центры атаки нуклеофила легко в случае низкохлорированных конгенов ПХБ (моно- и дихлорированных), для высокохлорированных такие расчеты неоднозначны, а в случае технических ПХБ – невозможны.

Показательными в этой связи являются работы, посвященные сульфированию [125,126] технических ПХБ.

Сульфирование технической смеси ПХБ (марки «Совтол-10» или «Совол») осуществляется олеумом или H₂SO_{4(конц.)} при температуре 100-210 °С в течение 18 ч [125]. Впоследствии методика сульфирования изменена: сульфирование проводят только олеумом при температуре 105-125 °С за 15-150 мин в присутствии катализатора (жидкое стекло) [126]. Полученные сульфопроизводные ПХБ обрабатывают солеобразующим агентом – N(C₂H₄OH)₃ и получают мазеобразные продукты, которые полностью растворяются в воде, являются негорючими, нелетучими и малотоксичными (4 класс опасности) (*только по данным определения острой токсичности*). При этом ПХБ в целевых продуктах не обнаружены (в случае применения для обезвреживания мольного соотношения *ПХБ:олеум:катализатор:N(C₂H₄OH)₃*, равного 1.0:2.0:0.01:4.0) [125].

К сожалению, основным недостатком разрабатываемых в РФ технологий химической переработки ПХБ является отсутствие достойной и объективной экологической экспертизы. Сегодня под определением класса опасности любого химического соединения в России принято считать обнаружение уровней только острой токсичности. Вредные вещества накапливаются в организме человека и животных, концентрируются в природе и долго не дают о себе знать. На исследования удаленных последствий загрязнений окружающей среды и аккумуляции в организмах должны уходить годы.

В представленном изобретении [125] отсутствует какая-либо аналитическая база по определению остаточных конгенов ПХБ в продуктах переработки или уровней возможных ПХДД и ПХДФ.

Аналогичная схема, разработанная для очистки трансформатора от «Совтола-10», представлена в патенте [127]. Способ очистки трансформатора от диэлектрической жидкости заключается в предварительном прогреве оборудования, сливе ПХБ, очистке трансформатора от следов ПХБ промывкой толуолом, объединении всех извлеченных фракций ПХБ и их последовательной обработке олеумом и $N(C_2H_4OH)_3$. Результат изобретения – безотходный процесс очистки трансформатора до уровня, отвечающего требованиям экологической безопасности, и получение продукта с антисептическими свойствами.

Аналогичные данные по сульфированию ПХБ и трихлорбензолов представлены в патенте [128] (соотношение *ПХБ:серный ангидрид в олеуме* равно 1:1.1, температура 50-90°C, 2-2.5 ч).

Никакой информации о структурах и составе получаемых продуктов авторами не представлено [125-128], а приведенные результаты не получили практического развития.

Заключение к Главе 1

Взаимосвязь химических методов переработки ПХБ, развитых в последнее десятилетие, продуктов реакций и потенциальных путей их использования обобщены на Рисунке 1.1 (стр. 74).

Наиболее успешной группой методов является восстановительное дехлорирование, позволяющее получать бифенил и углеводороды (ароматические и неароматические), являющиеся ценным сырьем и используемые как таковые.

К методам, возобновляющим химическое сырье, можно отнести также электрохимические процессы, протекающие на катоде, и дехлорирование в присутствии щелочных и щелочноземельных металлов и их оксидов. В первом случае результатом является бифенил, во втором – различные углеводороды. Кроме того, такое дехлорирование дает возможность получать высокомолекулярные соединения и твердые высшие углеводороды, которые могут быть подвергнуты захоронению.

Окислительные методы и электрохимические процессы, протекающие на аноде, имеют деструктивный характер. Основными продуктами здесь являются низкомолекулярные минеральные вещества. Все, что требуется для полной деструкции ПХБ в условиях окислительных методов и электрохимических процессов, это сильные окислительные системы для первой группы методов, эффективные электроды – для второй и эффективные ловушки для продуктов деструкции.

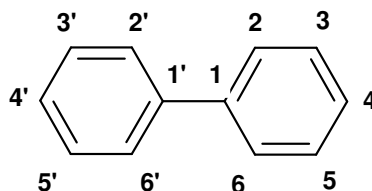
Методы, основанные на электрофильном *ipso*-замещении в ароматическом ядре, не являются традиционно развиваемыми процессами для обезвреживания ПХБ, но продукты, полученные по данному механизму, могут послужить промежуточными веществами для дальнейшего обезвреживания. В полной мере это относится также к продуктам нуклеофильного замещения ароматически связанных атомов хлора в структурах ПХБ на алкокси- и другие группы.

В заключение отметим, что большинство продуктов, полученных в различных типах взаимодействий ПХБ с химическими реагентами, содержат в своем составе атомы хлора, что и определяет неостребованность данных методов для широкого внедрения в производство, связанное с уничтожением токсичных отходов. С другой стороны, значительную часть атомов хлора все-таки удастся удалить, и, следовательно, полученные продукты требуют дальнейшей переработки, заключающейся в удалении оставшихся атомов галогена. Таким образом, на сегодняшний день требуются либо замкнутые циклические процессы, позволяющие многократно воздействовать на ПХБ и их производные до полного удаления атомов хлора, либо комбинация нескольких методов, преследующих ту же цель. Мнение о применении совокупности нескольких методов для полной деструкции ПХБ высказывалось неоднократно [1,129].



Рис. 1.1. Взаимосвязь методов обезвреживания полихлорбифенилов, результирующих продуктов и потенциальных путей их использования.

Таблица 1.1. Положение атомов хлора в конгенерах полихлорбифенилов [130].



№ конгенера по ИЮПАК	Расположение атомов хлора	№ конгенера по ИЮПАК	Расположение атомов хлора
1	2	3	4
Монохлорбифенилы (3 конгенера)		24	2,3,6
1	2	25	2,4,3`
2	3	26	2,5,3`
3	4	27	2,6,3`
Дихлорбифенилы (12 конгенеров)		28	2,4,4`
4	2,2`	29	2,4,5
5	2,3	30	2,4,6
6	2,3`	31	2,5,4`
7	2,4	32	2,6,4`
8	2,4`	33	3,4,2`
9	2,5	34	3,5,2`
10	2,6	35	3,4,3`
11	3,3`	36	3,5,3`
12	3,4	37	3,4,4`
13	3,4`	38	3,4,5
14	3,5	39	3,5,4`
15	4,4`	Тетрахлорбифенилы (42 конгенера)	
Трихлорбифенилы (24 конгенера)		40	2,3,2`,3`
16	2,3,2`	41	2,3,4,2`
17	2,4,2`	42	2,3,2`,4`
18	2,5,2`	43	2,3,5,2`
19	2,6,2`	44	2,3,2`,5`
20	2,3,3`	45	2,3,6,2`
21	2,3,4	46	2,3,2`,6`
22	2,3,4`	47	2,4,2`,4`
23	2,3,5	48	2,4,5,2`

Продолжение Таблицы 1.1

1	2	3	4
49	2,4,2`,5`	90	2,3,5,2`,4`
50	2,4,6,2`	91	2,3,6,2`,4`
51	2,4,2`,6`	92	2,3,5,2`,5`
52	2,5,2`,5`	93	2,3,5,6,2`
53	2,5,2`,6`	94	2,3,5,2`,6`
54	2,6,2`,6`	95	2,3,6,2`,5`
55	2,3,4,3`	96	2,3,6,2`,6`
56	2,3,3`,4`	97	2,4,5,2`,3`
57	2,3,5,3`	98	2,4,6,2`,3`
58	2,3,3`,5`	99	2,4,5,2`,4`
59	2,3,6,3`	100	2,4,6,2`,4`
60	2,3,4,4`	101	2,4,5,2`,5`
61	2,3,4,5	102	2,4,5,2`,6`
62	2,3,4,6	103	2,4,6,2`,5`
63	2,3,5,4`	104	2,4,6,2`,6`
64	2,3,6,4`	105	2,3,4,3`,4`
65	2,3,5,6,	106	2,3,4,5,3`
66	2,4,3`,4`	107	2,3,4,3`,5`
67	2,4,5,3`	108	2,3,4,6,3`
68	2,4,3`,5`	109	2,3,5,3`,4`
69	2,4,6,3`	110	2,3,6,3`,4`
70	2,5,3`,4`	111	2,3,5,3`,5`
71	2,6,3`,4`	112	2,3,5,6,3`
72	2,5,3`,5`	113	2,3,6,3`,5`
73	2,6,3`,5`	114	2,3,4,5,4`
74	2,4,5,4`	115	2,3,4,6,4`
75	2,4,6,4`	116	2,3,4,5,6
76	3,4,5,2`	117	2,3,5,6,4`
77	3,4,3`,4`	118	2,4,5,3`,4`
78	3,4,5,3`	119	2,4,6,3`,4`
79	3,4,3`,5`	120	2,4,5,3`,5`
80	3,5,3`,5`	121	2,4,6,3`,5`
81	3,4,5,4`	122	3,4,5,2`,3`
Пентахлорбифенилы (46 конгенов)		123	3,4,5,2`,4`
82	2,3,4,2`,3`	124	3,4,5,2`,5`
83	2,3,5,2`,3`	125	3,4,5,2`,6`
84	2,3,6,2`,3`	126	3,4,5,3`,4`
85	2,3,4,2`,4`	127	3,4,5,3`,5`
86	2,3,4,5,2`	Гексахлорбифенилы (42 конгенера)	
87	2,3,4,2`,5`	128	2,3,4,2`,3`,4`
88	2,3,4,6,2`	129	2,3,4,5,2`,3`
89	2,3,4,2`,6`	130	2,3,4,2`,3`,5`

Продолжение Таблицы 1.1

1	2	3	4
131	2,3,4,6,2',3'	169	3,4,5,3',4',5'
132	2,3,4,2',3',6'	Гептахлорбифенилы (24 конгенера)	
133	2,3,5,2',3',5'	170	2,3,4,5,2',3',4'
134	2,3,5,6,2',3'	171	2,3,4,6,2',3',4'
135	2,3,5,2',3',6'	172	2,3,4,5,2',3',5'
136	2,3,6,2',3',6'	173	2,3,4,5,6,2',3'
137	2,3,4,5,2',4'	174	2,3,4,5,2',3',6'
138	2,3,4,2',4',5'	175	2,3,4,6,2',3',5'
139	2,3,4,6,2',4'	176	2,3,4,6,2',3',6'
140	2,3,4,2',4',6'	177	2,3,5,6,2',3',4'
141	2,3,4,5,2',5'	178	2,3,5,6,2',3',5'
142	2,3,4,5,6,2'	179	2,3,5,6,2',3',6'
143	2,3,4,5,2',6'	180	2,3,4,5,2',4',5'
144	2,3,4,6,2',5'	181	2,3,4,5,6,2',4'
145	2,3,4,6,2',6'	182	2,3,4,5,2',4',6'
146	2,3,5,2',4',5'	183	2,3,4,6,2',4',5'
147	2,3,5,6,2',4'	184	2,3,4,6,2',4',6'
148	2,3,5,2',4',6'	185	2,3,4,5,6,2',5'
149	2,3,6,2',4',5'	186	2,3,4,5,6,2',6'
150	2,3,6,2',4',6'	187	2,3,5,6,2',4',5'
151	2,3,5,6,2',5'	188	2,3,5,6,2',4',6'
152	2,3,5,6,2',6'	189	2,3,4,5,3',4',5'
153	2,4,5,2',4',5'	190	2,3,4,5,6,3',4'
154	2,4,5,2',4',6'	191	2,3,4,6,3',4',5'
155	2,4,6,2',4',6'	192	2,3,4,5,6,3',5'
156	2,3,4,5,3',4'	193	2,3,5,6,3',4',5'
157	2,3,4,3',4',5'	Октахлобифенилы (12 конгенеров)	
158	2,3,4,6,3',4'	194	2,3,4,5,2',3',4',5'
159	2,3,4,5,3',5'	195	2,3,4,5,6,2',3',4'
160	2,3,4,5,6,3'	196	2,3,4,5,2',3',4',6'
161	2,3,4,6,3',5'	197	2,3,4,6,2',3',4',6'
162	2,3,5,3',4',5'	198	2,3,4,5,6,2',3',5'
163	2,3,5,6,3',4'	199	2,3,4,5,2',3',5',6'
164	2,3,6,3',4',5'	200	2,3,4,5,6,2',3',6'
165	2,3,5,6,3',5'	201	2,3,4,6,2',3',5',6'
166	2,3,4,5,6,4'	202	2,3,5,6,2',3',5',6'
167	2,4,5,3',4',5'	203	2,3,4,5,6,2',4',5'
168	2,4,6,3',4',5'	204	2,3,4,5,6,2',4',6'

Окончание Таблицы 1.1

1	2	3	4
205	2,3,4,5,6,3`,4`,5`	208	2,3,4,5,6,2`,3`,5`,6`
Нонахлорбифенилы (3 конгенера)		Декахлорбифенил	
206	2,3,4,5,6,2`,3`,4`,5`	209	2,3,4,5,6,2`,3`,4`,5`,6`
207	2,3,4,5,6,2`,3`,4`,6`		

Таблица 1.2. Состав коммерческих смесей полихлорбифенилов [131-133].

Конгенеры ПХБ, %	«Арохлор»					«Клофен»		«Канехлор»			«Совол»
	1016	1242	1248	1254	1260	A30	A60	300	400	500	
Монохлорбифенилы	2	1	- ^Л	-	-	-	-	-	-	-	-
Дихлорбифенилы	19	13	1	-	-	20	-	17	3	-	-
Трихлорбифенилы	57	45	21	1	-	52	-	60	33	5	1
Тетрахлорбифенилы	22	31	49	15	-	22	1	23	44	26	22
Пентахлорбифенилы	-	10	27	53	12	3	16	1	16	55	56
Гексахлорбифенилы	-	-	2	26	42	1	51	-	5	13	20
Гептахлорбифенилы	-	-	-	4	38	-	28	-	-	-	1
Октахлорбифенилы	-	-	-	-	7	-	4	-	-	-	-
Нонахлорбифенилы	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-
Декахлорбифенил	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

^Л знак «-» означает, что содержание конгенов в смеси составляет менее 1 %

Таблица 1.3. Физические свойства коммерческих смесей «Арохлор» [131].

Марка смеси	Агрегатное состояние, цвет	Температура перегонки, °C	Средняя молекулярная масса, а.е.м.	Плотность, г/мл, 20 °C	Вязкость, SUS^м, 98.9 °C
«Арохлор 1260»	Светло-жёлтая вязкая смола	385-420	366-372	1.62	72-78
«Арохлор 1254»	Светло-жёлтая вязкая жидкость	365-390	326.4-327	1.54	44-58
«Арохлор 1248»	Бесцветное масло	340-375	291.9-288	1.44	36-37
«Арохлор 1242»	Бесцветное масло	325-366	257.5-261	1.38	34-35
«Арохлор 1016»	Бесцветное масло	323-356	нет точных данных	1.37	нет точных данных

^м SUS (Saybolt Universal Seconds) – единица измерения вязкости; измеряется как время, за которое 60 мл масла протекает через откалиброванный наконечник при заданной температуре

ГЛАВА 2. ПОЛИХЛОРИРОВАННЫЕ БИФЕНИЛЫ В РЕАКЦИЯХ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

2.1. Квантово-химическое обоснование реакционной способности конгенов полихлорбифенилов

Индивидуальные конгены ПХБ с точки зрения их реакционной способности представляют собой сложные системы, для которых невозможно точно указать направление атаки нуклеофилов в процессах, протекающих по механизму нуклеофильного замещения (S_N). Молекулярная система ПХБ является полиароматической, и каждый из полихлорированных циклов трудно однозначно отнести к ориентанту определенного рода в зависимости от типа реализуемого взаимодействия, что обусловлено многочисленными возможностями расположения атомов хлора в структуре бифенила. Особые трудности представляет прогнозирование реакционной способности у высокохлорированных конгенов (количество атомов хлора ≥ 5), но и в случае низко- и среднехлорированных ПХБ прогнозные оценки являются неоднозначными. Например, сформулированные «правила селективности» для три- и тетрахлорбифенилов, составляющих техническую смесь ПХБ марки «Делор 103» и подвергаемых гидродехлорированию, не дают однозначного ответа о преимуществе восстановительного дехлорирования той или иной C-Cl связи [37] (стр. 31-32).

В то же время прогресс в развитии вычислительной техники и программного обеспечения позволил сделать методы квантовой химии одним из наиболее важных инструментов в исследованиях физико-химических свойств соединений. В применении к конгенам ПХБ достижения квантово-химических расчетов сводятся к определению пространственной конфигурации ПХБ, ротационных барьеров вращения вокруг простой C-C связи, торсионных углов [134-137], Раман спектров [138], токсичности [139] и др. Поскольку сведения о методах нуклеофильного замещения ароматически связанных атомов хлора в структурах ПХБ в литературе практически отсутствуют, а данная область исследований является неразвитой, какие-либо квантово-химические расчетные

работы, которые могли бы оценить реакционную способность конгенов ПХБ, также отсутствуют.

В настоящей работе предпринята попытка прогнозной оценки реакционной способности конгенов ПХБ с помощью дескрипторов, найденных посредством квантово-химических расчетов. Поскольку одним из объектов исследования в настоящей работе являлся коммерческий продукт марки «Совол», в состав которого входят три-, тетра-, пента-, гекса- и гептахлорбифенилы (всего 35 соединений) [132,133] (см. Таблицу 1.2, стр. 79), расчеты выполнены для каждого конгенера этой смеси.

Квантово-химические неэмпирические расчеты проведены с использованием пакета Gaussian 09 [140]. Оптимизация структур выполнена в приближении теории функционала плотности (DFT) в базисе RB3LYP/6-31G(d) в газовой фазе. Достоверность минимума локализованных стационарных точек подтверждена расчетом Гессiana: для всех соединений мнимые частоты колебаний отсутствуют.

Используемый для расчета базис является малым, но для структур с закрытой оболочкой (незаряженных) его применяют довольно часто и успешно. Базис RB3LYP/6-31G(d) является вполне адекватным, а выполненные с его использованием расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными для некоторых ароматических субстратов [141-145], в том числе для производных бифенила [146] и ПХБ [139,147].

Для оценки реакционной способности конгенов ПХБ смеси «Совол» в реакции нуклеофильного замещения выбраны следующие дескрипторы: энергии граничных орбиталей ($E_{ВЗМО}$ и $E_{НСМО}$), абсолютная химическая жесткость (η) и глобальный индекс электрофильности (ω). Два последних параметра (η и ω) вычислены по уравнениям (1-5) [147-152]:

$$\eta = \frac{1}{2} (IP - EA) \quad (1)$$

где IP – потенциал ионизации, эВ; EA – сродство к электрону, эВ

$$IP = - E_{ВЗМО} \quad (2)$$

$$EA = - E_{НСМО} \quad (3)$$

$$\omega = \mu^2 / 2\eta \quad (4)$$

где μ – химический потенциал, эВ

$$\mu = - \frac{1}{2} (IP + EA) \quad (5)$$

Рассчитанные значения $E_{\text{ВЗМО}}$ и $E_{\text{НСМО}}$ для всех конгенов смеси ПХБ марки «Совол» представлены в Таблице 2.1. При переходе от три- к гептахлорбифенилам их $E_{\text{НСМО}}$ в большинстве случаев уменьшается, что указывает на увеличение электрофильности молекул более высокохлорированных конгенов по сравнению с низкохлорированными [153-155].

Аналогичные выводы можно сделать и при анализе рассчитанных величин ω (Таблица 2.1): при переходе от три- к гептахлорбифенилам значение этого параметра увеличивается, что также свидетельствует об увеличении электрофильности молекул ПХБ с увеличением числа атомов хлора в их молекулах [153-155].

Рассчитанные индексы η для конгенов ПХБ (Таблица 2.1) показывают, что этот параметр в ряду *три-, тетра-, пента-, гекса-, гептахлорбифенилы* возрастает, т.е. высокохлорированные конгены являются более жесткими кислотами, чем низкохлорированные. Следовательно, взаимодействия высокохлорированных конгенов с жесткими основаниями являются более эффективными, чем реакции жестких оснований с низкохлорированными ПХБ [153-155].

Высокие значения энергетической щели ΔE (Таблица 2.1) показывают, что внутри каждой молекулы ПХБ происходит четкая локализация избытка электронной плотности на атомах углерода, связанных с атомами хлора, и поэтому химические реакции конгенов ПХБ с нуклеофильными реагентами можно отнести к зарядово контролируемым процессам [153-155].

На основании рассчитанных дескрипторов можно заключить, что молекулы конгенов ПХБ имеют электрофильную природу. В рамках теории ЖМКО Пирсона [156,157] их можно отнести к типу жестких кислот. При переходе от низко- к высокохлорированным конгенам значения глобального индекса электрофильности (ω) и абсолютной химической жесткости (η) возрастают. Направление реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ядре конгенов ПХБ контролируется зарядовым распределением, что обусловлено достаточно большой энергетической щелью (ΔE) между граничными орбиталями.

Таблица 2.1. Величины $E_{ВЗМО}$, $E_{НСМО}$, η и ω для конгенов ПХБ смеси «Совол»^а.

№ конгенера по ИЮПАК (индексы атомов хлора)	$E_{ВЗМО}$, эВ	$E_{НСМО}$, эВ	ΔE , эВ	Абсолютная химическая жесткость, η , эВ	Глобальный индекс электрофиль- ности, ω , эВ
1	2	3	4	5	6
Трихлорбифенилы					
ПХБ 22 (2,3,4'-)	-6.580	-1.184	5.396	2.698	2.794
ПХБ 28 (2,4,4'-)	-6.513	-1.245	5.268	2.634	2.857
ПХБ 33 (3,4,2'-)	-6.564	-1.214	5.350	2.675	2.827
Тетрахлорбифенилы					
ПХБ 41 (2,3,4,2'-)	-6.897	-0.976	5.921	2.956	2.617
ПХБ 44 (2,3,2',5'-)	-6.795	-1.015	5.780	2.890	2.638
ПХБ 47 (2,4,2',4'-)	-6.808	-1.208	5.600	2.800	2.868
ПХБ 49 (2,4,2',5'-)	-6.811	-1.074	5.737	2.868	2.710
ПХБ 52 (2,5,2',5'-)	-6.799	-1.116	5.683	2.842	2.757
ПХБ 56 (2,3,3',4'-)	-6.727	-1.375	5.352	2.676	3.066
ПХБ 60 (2,3,4,4'-)	-6.639	-1.374	5.265	2.633	3.050
ПХБ 64 (2,3,6,4'-)	-6.831	-1.083	5.748	2.874	2.724
ПХБ 66 (2,4,3',4'-)	-6.677	-1.428	5.249	2.625	3.128
ПХБ 70 (2,5,3',4'-)	-6.718	-1.451	5.267	2.633	3.169
ПХБ 74 (2,4,5,4'-)	-6.639	-1.457	5.182	2.591	3.162
Пентахлорбифенилы					
Группа I					
ПХБ 84 (2,3,6,2',3'-)	-6.910	-1.123	5.787	2.893	2.789
ПХБ 91 (2,3,6,2',4'-)	-6.950	-1.152	5.798	2.899	2.830
ПХБ 95 (2,3,6,2',5'-)	-6.827	-1.163	5.664	2.832	2.818
ПХБ 110 (2,3,6,3',4'-)	-6.937	-1.205	5.732	2.866	2.892
Группа II					
ПХБ 97 (2,4,5,2',3'-)	-6.937	-1.223	5.714	2.857	2.914
ПХБ 99 (2,4,5,2',4'-)	-6.913	-1.376	5.537	2.769	3.102
ПХБ 101 (2,4,5,2',5'-)	-6.901	-1.290	5.611	2.806	2.990
ПХБ 118 (2,4,5,3',4'-)	-6.788	-1.627	5.161	2.580	3.430
Группа III					
ПХБ 82 (2,3,4,2',3'-)	-7.007	-1.106	5.901	2.950	2.788
ПХБ 85 (2,3,4,2',4'-)	-7.032	-1.153	5.879	2.939	2.850
ПХБ 87 (2,3,4,2',5'-)	-6.887	-1.186	5.701	2.851	2.858
ПХБ 105 (2,3,4,3',4'-)	-6.801	-1.539	5.262	2.631	3.305

Окончание Таблицы 2.1

1	2	3	4	5	6
ПХБ 92 (2,3,5,2',5'-)	-6.915	-1.246	5.669	2.834	2.937
Гексахлорбифенилы					
Группа IV					
ПХБ 128 (2,3,4,2',3',4'-)	-7.113	-1.298	5.815	2.908	3.042
ПХБ 132 (2,3,4,2',3',6'-)	-7.013	-1.231	5.782	2.891	2.939
ПХБ 138 (2,3,4,2',4',5'-)	-7.025	-1.351	5.674	2.837	3.092
Группа V					
ПХБ 149 (2,3,6,2',4',5'-)	-6.973	-1.270	5.703	2.852	2.980
ПХБ 153 (2,4,5,2',4',5'-)	-7.075	-1.363	5.712	2.856	3.116
ПХБ 156 (2,3,4,5,3',4'-)	-6.892	-1.728	5.164	2.582	3.597
Гептахлорбифенилы					
ПХБ 170 (2,3,4,5,2',3',4'-)	-6.901	-1.484	5.417	2.709	3.245
ПХБ 180 (2,3,4,5,2',4',5'-)	-7.101	-1.552	5.549	2.775	3.373

^a группы конгенов I-IV сформированы по принципу общности строения одного из ароматических циклов, конгенеры группы V объединены как не имеющие общности строения. ПХБ 92 не входит в группу III.

2.2. Анализ взаимодействия конгенов полихлорбифенилов с метоксидом натрия с учетом квантово-химических расчетов

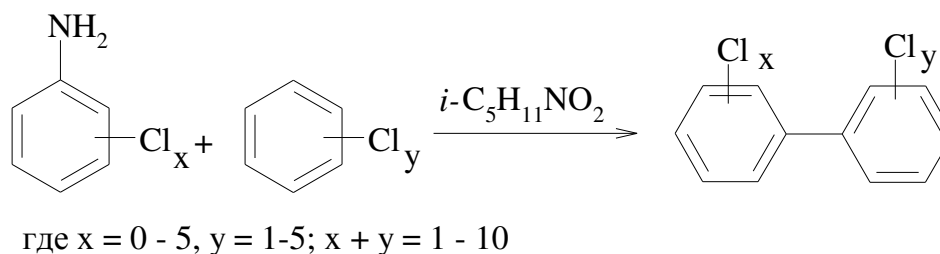
Для проверки корректности квантово-химических расчетов нами исследована реакция нуклеофильного замещения атомов хлора в конгенерах ПХБ под действием метоксида натрия (MeONa). Выбор MeO^- в качестве нуклеофила обоснован тем, что метоксид-анион относится к жестким основаниям и не оказывает значительного стерического влияния на протекание процесса по механизму S_N . Согласно теории ЖМКО Пирсона [156,157] взаимодействие между жесткой кислотой (ПХБ) и жестким основанием (MeONa) является эффективным.

В качестве конгенов ПХБ синтезированы как индивидуальные ПХБ, так и их смеси. Полный перечень способов синтеза конгенов ПХБ реакцией арил-арильного сочетания представлен в обзоре [158]. Среди них наиболее распространенными являются реакции Ульмана, Сузуки, Соногашира, Гомберга-Бахмана-Хея и Кадогана. Если первые три процесса для своего осуществления требуют специальных реагентов и катализаторов, то две последние реакции протекают через стандартную стадию

диазотирования (полихлор)ариламинов с последующей конденсацией солей диазония с (полихлор)бензолами и являются наиболее удобными для лабораторных исследований.

Для синтеза групп конгенов ПХБ в работе использована реакция Гомберга-Бахмана-Хея, методика которой описана в статье [130]. В качестве диазотирующего агента применен *i*-амилнитрит, объекты для диазотирования – различные полихлоранилины, второй компонент конденсации – полихлорбензолы, отличающиеся количеством и расположением атомов хлора в ароматическом кольце. Синтез конгенов ПХБ осуществлен по формальной Схеме 2.1, данные о типах полученных продуктов представлены в Таблице 2.2 [159]. Образование смесей конгенов в условиях реакции Гомберга-Бахмана-Хея сопряжено с реализацией нескольких направлений конденсации солей арилдиазония с несимметричными полихлорбензолами по свободно-радикальному механизму.

СХЕМА 2.1.



Взаимодействие синтезированных конгенов ПХБ с MeONa представлено на Схеме 2.2, во всех случаях наблюдалась 100 %-ная конверсия исходных продуктов [159]. Данные о результатах взаимодействия синтезированных конгенов ПХБ с MeONa суммированы в Таблице 2.2.

СХЕМА 2.2.

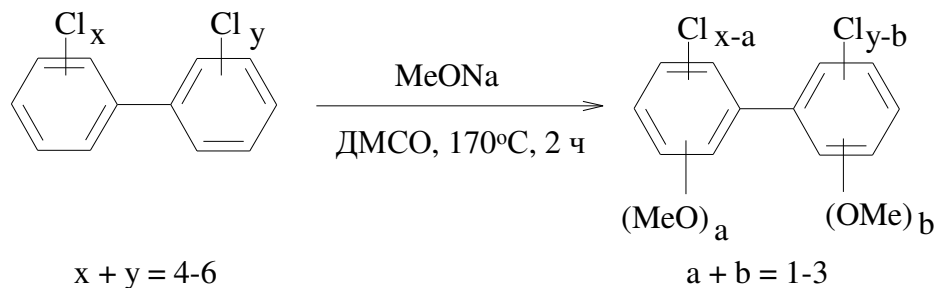


Таблица 2.2. Данные о синтезе конгенов ПХБ и продуктах их реакции с MeONa.

№ п./п.	Компоненты конденсации		Результаты конденсации ^б , № соед. или смеси	Выход, %	Тип метокси-производных, содержание, %, № смеси
	полихлор-анилин	полихлор-бензол			
1.	3,4-дихлор-анилин	1,4-дихлор-бензол	ПХБ 70 (100 %), 1	32	C ₁₂ H ₆ Cl ₃ OCH ₃ , 27.9; C ₁₂ H ₆ Cl ₂ (OCH ₃) ₂ , 72.1, C5
2.	2,4,5-трихлор-анилин	1,4-дихлор-бензол	ПХБ 101 (100 %), 2	42	C ₁₂ H ₅ Cl ₄ OCH ₃ , 87.2; C ₁₂ H ₅ Cl ₃ (OCH ₃) ₂ , 12.8, C6
3.	3,4-дихлор-анилин	1,2,3,4-тетра-хлорбензол	ПХБ 156 (100 %), 3	56	C ₁₂ H ₄ Cl ₅ OCH ₃ , 62.9; C ₁₂ H ₄ Cl ₄ (OCH ₃) ₂ , 15.2; C ₁₂ H ₄ Cl ₃ (OCH ₃) ₃ , 21.9, C7
4.	3,4-дихлор-анилин	1,2,4,5-тетра-хлорбензол	ПХБ 163 (100 %), 4	51	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ (OCH ₃) ₂ , 12.5; C ₁₂ H ₄ Cl ₃ (OCH ₃) ₃ , 87.5, C8
5.	2,4,5-трихлор-анилин	1,2-дихлор-бензол	ПХБ 97 (48 %), ПХБ 118 (51 %), C1	43	C ₁₂ H ₅ Cl ₄ OCH ₃ , 68.0; C ₁₂ H ₅ Cl ₃ (OCH ₃) ₂ , 32.0, C9
6.	4-хлор-анилин	1,2,4-трихлор-бензол	ПХБ 64 (38 %), ПХБ 63 (23 %), ПХБ 74 (23 %), ПХБ 60 (13 %), C2	41	C ₁₂ H ₆ Cl ₃ OCH ₃ , 71.2; C ₁₂ H ₆ Cl ₂ (OCH ₃) ₂ , 28.8, C10
7.	3,4-дихлор-анилин	1,2,4-трихлор-бензол	ПХБ 110 (38 %), ПХБ 107 (21 %), ПХБ 118 (25 %), ПХБ 105 (13 %), C3	36	C ₁₂ H ₅ Cl ₃ (OCH ₃) ₂ , 88.8; C ₁₂ H ₅ Cl ₂ (OCH ₃) ₃ , 11.2, C11
8.	2,4,5-трихлор-анилин	1,2,4-трихлор-бензол	ПХБ 149 (21 %), ПХБ 146 (21 %), ПХБ 153 (34 %), ПХБ 138 (22 %), C4	36	C ₁₂ H ₄ Cl ₅ OCH ₃ , 25.3; C ₁₂ H ₄ Cl ₄ (OCH ₃) ₂ , 66.3; C ₁₂ H ₄ Cl ₃ (OCH ₃) ₃ , 8.4, C12

^б конгены ПХБ в смесях указаны в порядке их элюирования со слабополярной колонки НР-5; жирным шрифтом указаны конгены, входящие в состав смеси «Совол» **C13**; добавление к номеру соединения буквы **С** означает, что данный продукт является смесью нескольких химических соединений (изомеров)

В Таблице 2.2 и далее все количественные расчеты выполнены по методу внутренней нормализации в условиях ГХ-ПИД. Погрешность определения количества и видов различных производных ПХБ формируется как за счет различий отклика ПИД к компонентам начальных и конечных продуктов, так и вследствие совпадений времен удерживания некоторых производных при элюировании на ГХ колонке. Идентификация всех производных, представленных в данной работе, проведена при сканировании каждого пика хроматограмм в условиях ГХ-МС (70 эВ) по полному ионному току в диапазоне масс 20-1000 а.е.м. (или 20-700 а.е.м.).

Анализ Таблицы 2.2 показывает, что реакция конгенов ПХБ с MeONa протекает неселективно даже с участием индивидуальных соединений **1-4**. Во всех случаях выделены многокомпонентные смеси метоксипроизводных **C5-C12**. Так, например, взаимодействие 2,5,3',4'-тетрахлорбифенила (ПХБ 70) **1** с MeONa приводит к получению смеси **C5**, состоящей из трех монометокси- и трех диметоксипроизводных (Рисунок 2.1). Для некоторых из производных смеси **C5** хроматографические характеристики настолько близки, что разделить препаративно продукты взаимодействия ПХБ 70 **1** с MeONa не представляется возможным.

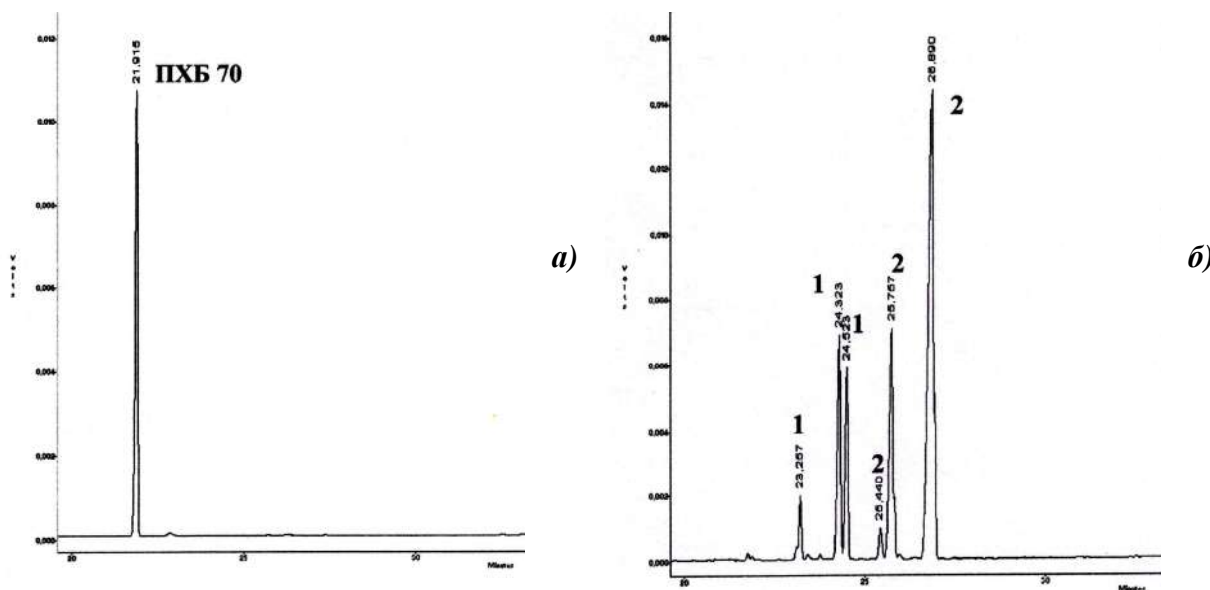


Рис. 2.1. Хроматограмма конгенера ПХБ 70 **1** (а); хроматограмма смеси **C5** (1 – монометокси-, 2 – диметоксипроизводные) (б).

Число метоксипроизводных, полученных в реакциях соединений **2-4** с MeONa, еще больше, а проблемы разделения многокомпонентных смесей становятся непреодолимыми.

Основными продуктами реакций для соединений **1,2** и смесей **C1,C2** являются моно- и диметоксипроизводные (смеси **C5,C6,C9,C10** соответственно) (Таблица 2.2). Для индивидуального гексахлорбифенила **3** после взаимодействия с MeONa характерно образование моно-, ди- и триметоксипроизводных, а для гексахлорбифенила **4** – только ди- и триметоксипроизводных. Конгенеры смеси **C3** в условиях реакции подвергаются более глубокому метоксилированию, чем конгенеры **1,2,C1,C2**, образуя смесь ди- и триметоксипроизводных **C11**, а смесь **C4** после реакции, кроме ди- и триметоксипроизводных, содержит еще и монометоксипроизводные (смесь **C12**, Рисунок 2.2).

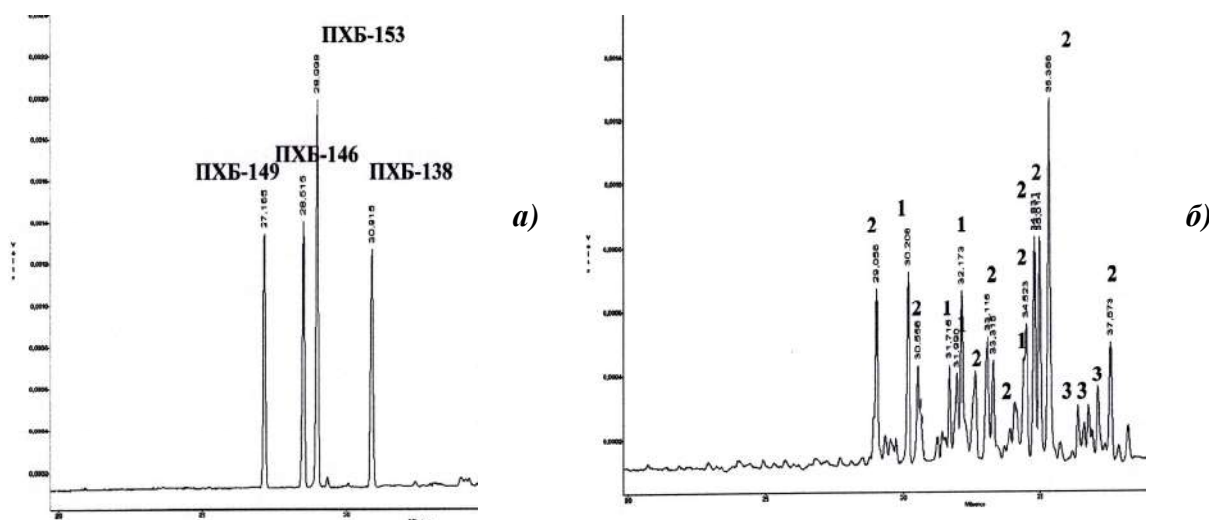


Рис. 2.2. Хроматограмма смеси **C4** (а); хроматограмма смеси **C12** (1 – монометокси-, 2 – диметокси-, 3- триметоксипроизводные) (б).

Идентификация всех метоксипроизводных проведена по результатам сканирования каждого пика хроматограмм смесей **C5-C12** в условиях масс-спектрометрического распада (70 эВ). Характерной особенностью масс-спектров всех метоксипроизводных ПХБ является наличие интенсивных пиков молекулярных ионов (см. Главу 6). Полученная посредством ГХ-МС информация позволяет оценить количество атомов хлора и метокси-групп, находящихся в структуре каждого продукта реакции. Однако

зарегистрированные для метоксипроизводных ПХБ масс-спектры не позволяют установить индексы заместителей в бифенильной структуре.

Взаимодействие коммерческой смеси «Совол» **C13** (Рисунок 2.3) с MeONa в аналогичных условиях дает еще более сложную картину (Рисунок 2.4), конверсия «Совола» **C13** составляет ~ 90 % [160]. Данные о типах метоксипроизводных ПХБ и их количествах представлены в Таблице 2.3.

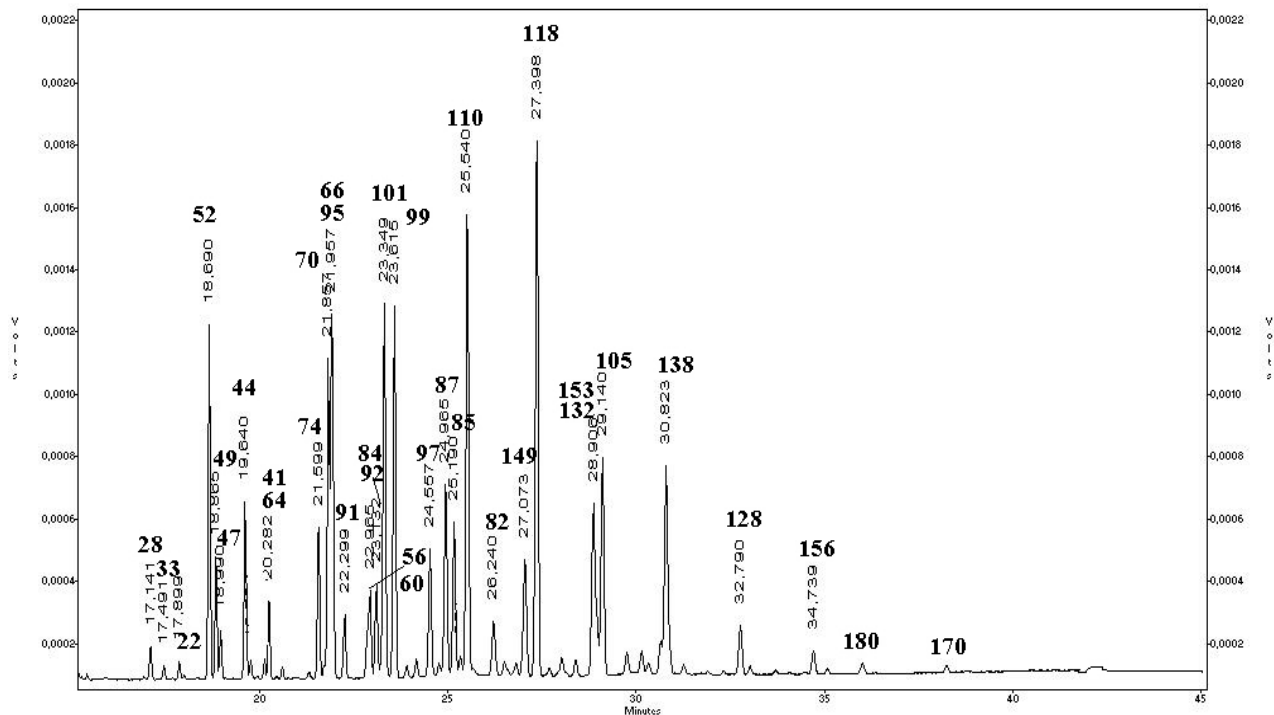


Рис. 2.3. Хроматограмма смеси ПХБ «Совол» **C13** (жирным шрифтом указаны номера конгенов ПХБ согласно номенклатуре IUPAC. Идентификация конгенов проведена ранее сотрудниками ИОС УрО РАН [132,133]).

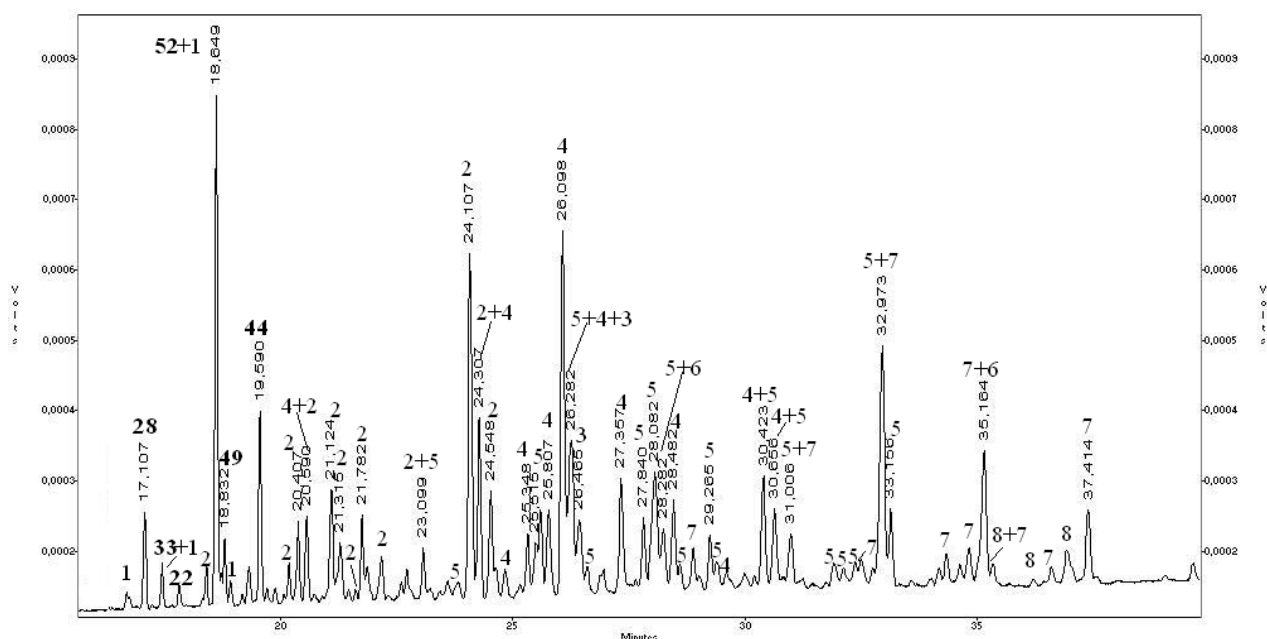


Рис. 2.4. Хроматограмма продуктов реакции конгенов «Совола» **C13** с MeONa^B :

1 – метоксидихлорбифенилы ($\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_2(\text{OCH}_3)$); 2 – метокситрихлорбифенилы ($\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_3(\text{OCH}_3)$); 3 – диметоксидихлорбифенилы ($\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_2(\text{OCH}_3)_2$); 4 – метокситетрахлорбифенилы ($\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)$); 5 – диметокситрихлорбифенилы ($\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_3(\text{OCH}_3)_2$); 6 – триметоксидихлорбифенилы ($\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_2(\text{OCH}_3)_3$); 7 – диметокситетрахлорбифенилы ($\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_2$); 8 – триметокситрихлорбифенилы ($\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_3(\text{OCH}_3)_3$).

^B двузначные арабские номера, обозначенные жирным шрифтом, указывают на непрореагировавшие конгенеры ПХБ

Таблица 2.3. Результаты взаимодействия конгенов смеси «Совол» **C13** с MeONa .

Конгенеры смеси «Совол» (их число)	Число продуктов взаимодействия с MeONa (содержание, %)			Непрореагировавшие конгенеры
	монометокси-	диметокси-	триметокси-	
Трихлорбифенилы (3)	4 (5)	-	-	ПХБ 22, ПХБ 28, ПХБ 33
Тетрахлорбифенилы (11)	13 (21)	2 (4)	-	ПХБ 44, ПХБ 49, ПХБ 52
Пентахлорбифенилы (13)	12 (24)	19 (19)	2 (3)	-
Гексахлорбифенилы (6)	-	10 (10)	3 (5)	-
Гептахлорбифенилы ^Г (2)	-	-	-	-

^Г метоксипроизводные гептахлорбифенилов (ПХБ 170 и ПХБ 180) в продуктах реакции не обнаружены

В составе смеси «Совол» **C13** имеется три трихлорированных конгенера: ПХБ 22, ПХБ 28 и ПХБ 33. В реакции с MeONa все они подвержены неполной конверсии и образуют не менее четырех химических соединений – монометоксидихлорбифенилов (5 %) (Рисунок 2.4, стр. 91; Таблица 2.3, стр. 91) [153-155,160-162].

Одиннадцать изомерных тетрахлорбифенилов, входящих в смесь «Совол» **C13**, во взаимодействии с MeONa дают моно- (21 %, не менее тринадцати соединений) и диметоксипроизводные (4 %, не менее двух соединений) (Рисунок 2.4, Таблица 2.3) [153-155,160-162]. Три конгенера (ПХБ 44, ПХБ 49 и ПХБ 52) не подвергаются исчерпывающей конверсии, а остальные реагируют с MeONa полностью.

Тринадцать изомерных пентахлорбифенилов, формирующих смесь «Совол» **C13**, после реакции с MeONa преобразуются в моно- (24 %, не менее двенадцати соединений), ди- (19 %, не менее девятнадцати соединений) и триметоксипроизводные (3 %, не менее двух соединений) (Рисунок 2.4, Таблица 2.3) [153-155,160-162].

В составе «Совола» **C13** имеется шесть конгенов гексахлорбифенилов. Во взаимодействии с MeONa они трансформируются в ди- (10 %, не менее десяти соединений) и триметоксипроизводные (5 %, не менее трех соединений) (Рисунок 2.4, Таблица 2.3) [153-155,160-162].

Приведенные экспериментальные факты показывают, что низко- и среднехлорированные конгенеры ПХБ (три- и тетрахлорбифенилы) в реакции нуклеофильного замещения обладают более низкой реакционной способностью по сравнению с высокохлорированными (пента- и гексахлорбифенилами), что подтверждается и квантово-химическими расчетами. Однако обилие метоксипроизводных, образовавшихся в реакции индивидуальных конгенов **1-4**, смесей **C1-C4** и «Совола» **C13** с MeONa, не дает возможности определить индексы заместителей в условиях ГХ-МС даже для монометоксипроизводных.

Для объяснения направления первичной атаки нуклеофила по ароматическому ядру изучены величины зарядов на атомах углерода (q) в молекулах ПХБ. Картина зарядового распределения реконструирована с использованием теории Бейдера «Atoms-in-Molecules» (AIM) [163] и волновой функции, полученной методом RB3LYP/6-31G(d). Расчеты методом AIM проведены в программе AIMAll [164]. Значения q в совокупности с величинами торсионных углов между бензольными циклами при вращении относительно простой C-C-связи (ϕ), имеющими отношение к стабильности молекулы в

условиях реакции, также могут быть полезными для получения дополнительной информации о реакционной способности конгенов ПХБ.

Трихлорбифенилы. Трихлорированные конгены из состава «Совола» **C13** имеют одинаковое распределение атомов хлора по ароматическим циклам: два атома находятся в одном кольце, один – в другом. Согласно расчетам, атомы углерода, находящиеся в наиболее замещенном кольце и связанные с атомами хлора, являются наиболее положительно заряженными по сравнению с атомами углерода менее замещенного ароматического цикла. Вероятно, что монометоксипроизводные на основе **ПХБ 22** (2,3,4'-), **ПХБ 28** (2,4,4'-) и **ПХБ 33** (3,4,2'-) (Таблица 2.3, стр. 91) образуются в результате атаки MeO^- по наиболее замещенному циклу. Для **ПХБ 22** значения q при С-2 и С-3 равны и составляют 0.067 эВ; для **ПХБ 28** значения q при С-2 и С-4 рассчитаны как 0.054 эВ и 0.056 эВ соответственно. Близость значений q в одном и том же конгенере способствует отсутствию селективности реакции нуклеофильного замещения и объясняет факт образования минимум четырех монометоксипроизводных из трех трихлорбифенилов. Рассчитанные величины ϕ для трихлорбифенилов являются сравнительно низкими ($\phi = 52.2 \div 58.4^\circ$), что свидетельствует о большей степени делокализации электронной плотности между двумя ароматическими кольцами. Это характеризует **ПХБ 22**, **ПХБ 28** и **ПХБ 33** как конгены с большей стабильностью и с низкой реакционной способностью, что и подтверждается экспериментально.

Тетрахлорбифенилы. Для несимметричных конгенов **ПХБ 44** (2,3,2',5'-) и **ПХБ 49** (2,4,2',5'-) характерно наличие более высоких значений q в кольцах, не совпадающих по строению, и относительно больших величин ϕ ($\phi = 83.9^\circ$ и 78.2° для **ПХБ 44** и **ПХБ 49** соответственно). Самые высокие значения q в **ПХБ 44** и **ПХБ 49** наблюдаются на атомах углерода в положении 2- ($q = 0.076$ эВ и 0.064 эВ для **ПХБ 44** и **ПХБ 49** соответственно). Очевидно, первичная атака MeO^- будет направлена именно по этому центру.

Симметричный конгенер **ПХБ 52** (2,5,2',5'-) обладает еще более низкими значениями q ($q = 0.053$ эВ при С-2 и С-2'; $q = 0.046$ эВ при С-5 и С-5'), но высоким значением угла ϕ ($\phi = 87.3^\circ$). С одной стороны, наличие двух *орто*-атомов хлора приводит к нестабильности структуры **ПХБ 52** и увеличению реакционной способности связей С-Cl. С другой стороны, отсутствие в структуре **ПХБ 52** *пара*-атомов хлора сказывается на трудности отрыва атомов хлора в процессе нуклеофильного замещения,

и ПХБ 52 в реакции с MeONa должен быть относительно неактивным, что и подтверждается экспериментом.

Противоположное поведение в реакции с MeONa показывает симметричный ПХБ 47 (2,4,2',4'-), имеющий значение заряда на C-2 ($q = 0.0521$), соизмеримое с зарядом на том же атоме углерода для ПХБ 52, и меньшую, чем у ПХБ 52, величину ϕ ($\phi = 70.6^\circ$). Однако присутствие ПХБ 47 в продуктах реакции после взаимодействия «Совола» С13 с MeONa не установлено. Очевидно, что наличие *para*-атомов хлора в ПХБ 47 способствует исчерпывающей конверсии этого конгенера, что соответствует классическим выводам о благоприятном влиянии электроотрицательных *para*-заместителей на протекание реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ядре [83]. Следовательно, для конгенов ПХБ 52 и ПХБ 47 зарядовый фактор играет второстепенную роль в определении направления атаки нуклеофила.

Конгены ПХБ 56 (2,3,3',4;-), ПХБ 66 (2,4,3',4'-) и ПХБ 70 (2,5,3',4'-) характеризуются сравнительно низкими значениями ϕ ($\phi = 58.5^\circ$, 52.5° и 52.5° для ПХБ 56, ПХБ 66 и ПХБ 70 соответственно). В то же время для ПХБ 56, ПХБ 66 и ПХБ 70 наблюдаются более высокие значения q ($q = 0.069 \div 0.071$ эВ) в ароматических циклах, сходных по строению, и их реакционная способность является практически одинаковой. Используя приведенные данные о составе продуктов метоксилирования, полученных при использовании ПХБ 70 1 (Таблица 2.2, стр. 87) [159], можно предположить, что конгены ПХБ 56 и ПХБ 66 в реакции с MeONa могут трансформироваться как в моно-, так и в диметоксипроизводные. Монометоксипроизводные, вероятно, образуются при атаке нуклеофила по положениям 3'- или 4'-, а также при атаке по атому углерода в другом ароматическом цикле с наибольшим q . Определить типы диметоксипроизводных на основе ПХБ 56, ПХБ 66 и ПХБ 70 не представляется возможным.

Конгены ПХБ 41 (2,3,4,2'-), ПХБ 60 (2,3,4,4'-), ПХБ 64 (2,3,6,4'-) и ПХБ 74 (2,4,5,4'-) характеризуются наличием наибольшего значения q у атома углерода в трихлорированном цикле. Рассчитанные величины ϕ для этих конгенов показывают, что наиболее реакционноспособными являются ПХБ 41 ($\phi = 88.0^\circ$) и ПХБ 64 ($\phi = 88.6^\circ$). Для ПХБ 41 и ПХБ 60 наибольшим значением q обладает положение 3- ($q = 0.098$ эВ и 0.097 эВ для ПХБ 41 и ПХБ 60 соответственно), для ПХБ 64 – положение 2- ($q = 0.081$ эВ), а для ПХБ 74 – положение 4- ($q = 0.079$ эВ). Без учета стерических факторов атака

MeO⁻ должна осуществляться по этим центрам. Очевидно, что для ПХБ 41, ПХБ 60, ПХБ 64 и ПХБ 74 не исключается вероятность образования диметоксипроизводных.

Пентахлорбифенилы. Все пентахлорбифенилы **группы I** (Таблица 2.1, стр. 84-85) обладают сравнительно высокими значениями q при C-2 ($q = 0.083 \div 0.085$ эВ) и ϕ ($\phi = 88.4 \div 91.9^\circ$). Расчетные данные показывают, что конгенеры **ПХБ 84** (2,3,6,2',3'-), **ПХБ 91** (2,3,6,2',4'-), **ПХБ 95** (2,3,6,2',5'-) и **ПХБ 110** (2,3,6,3',4'-) являются высоко реакционноспособными, что совпадает с экспериментом (Таблица 2.2, стр. 87), согласно которому в аналогичных условиях смесь **C3** трансформируется в ди- (88.8 %) и триметоксипроизводные (11.2 %), не образуя монометокситетрахлорбифенилов [159].

Все конгенеры **группы II** (Таблица 2.1, стр. 84-85) обладают высокими значениями q при C-4 ($q = 0.080 \div 0.085$ эВ). Величины ϕ также высокие, но, в основном, ниже аналогичных параметров для конгенов группы I, что характеризует **ПХБ 97** (2,4,5,2',3'-), **ПХБ 99** (2,4,5,2',4'-), **ПХБ 101** (2,4,5,2',5'-) и **ПХБ 118** (2,4,5,3',4'-) как менее реакционноспособные, чем конгенеры группы I. Для всех конгенов группы II преимущественным центром атаки нуклеофила является положение 4-; реакционноспособным является также положение 5-; конгенеры группы II могут трансформироваться как в монометокси-, так и в диметоксипроизводные.

Конгенеры **группы III** (**ПХБ 82** (2,3,4,2',3'-), **ПХБ 85** (2,3,4,2',4'-), **ПХБ 87** (2,3,4,2',5'-) и **ПХБ 105** (2,3,4,3',4'-), Таблица 2.1, стр. 84-85) среди пентахлорбифенилов обладают самыми высокими значениями q , находящимися при C-3 ($q = 0.098 \div 0.099$ эВ). При этом атом хлора в положении 3- окружен *орто*- и *пара*-атомами хлора, а атомы углерода, связанные с ними, также имеют высокие значения q : при C-2 ($q = 0.076 \div 0.084$ эВ) они выше, чем при C-4 ($q = 0.076 \div 0.077$ эВ). Рассчитанные величины ϕ схожи с аналогичным параметром конгенов группы I. В применении к конгенам группы III можно заключить следующее: преимущественный центр атаки нуклеофила без учета стерических факторов – положение 3-; реакционноспособными являются также положения 2- и 4-.

ПХБ 92 (2,3,5,2',5'-) является высоко реакционноспособным субстратом ($\phi = 84.6^\circ$). Рассчитанные значения q для ПХБ 92 высокие, при C-2 и C-3 они совпадают ($q = 0.081$ эВ).

Гексахлорбифенилы. Гексахлорированные конгенеры смеси «Совол» **C13** имеют значения q ($q = 0.099 \div 0.101$ эВ), сравнимые с аналогичными параметрами для

пентахлорбифенилов группы III, и высокие величины ϕ ($\phi = 83.2 \div 91.1^\circ$), что позволяет охарактеризовать **ПХБ 128** (2,3,4,2',3',4'-), **ПХБ 132** (2,3,4,2',3',6'-), **ПХБ 138** (2,3,4,2',4',5'-), **ПХБ 149** (2,3,6,2',4',5'-) и **ПХБ 153** (2,4,5,2',4',5'-) (Таблица 2.1, стр. 85) как высоко реакционноспособные субстраты. Распределение атомов хлора в указанных гексахлорбифенилах является одинаковым: по три атома хлора в каждом ароматическом кольце. Однако в **группе V** имеется один конгенер, обладающий иным строением: в **ПХБ 156** (2,3,4,5,3',4'-) четыре атома хлора находятся в одном кольце, а два – в другом, что отражается на значениях дескрипторов. **ПХБ 156** обладает наибольшими значениями q в положениях 3- ($q = 0.105$ эВ) и 4- ($q = 0.106$ эВ) и наименьшим среди гексахлорбифенилов значением ϕ ($\phi = 59.0^\circ$). Согласно экспериментальным данным, **ПХБ 156 3** в реакции с MeONa преимущественно образует монометоксипроизводные (62.9 %) (Таблица 2.2, стр. 87), которые не обнаружены после анализа продуктов взаимодействия «Совола» **C13** с MeONa [159]. Изомерный для **ПХБ 156** гексахлорированный конгенер **ПХБ 163** (2,3,5,6,3',4'-) **4** во взаимодействии с MeONa монометоксипроизводных не образует [159]. Возможно, что в случае **ПХБ 156** и **ПХБ 163** решающую роль играет стерический фактор, способствующий преимущественному образованию монометоксипроизводных из **ПХБ 156**, которые не определяются на хроматограмме после взаимодействия смеси «Совол» **C13** с MeONa по причине соэлюирования с другими метоксипроизводными.

Таким образом, анализ значений параметров q и ϕ позволяет установить дополнительные особенности реакционной способности конгенов **ПХБ** и оценить возможные направления первичной атаки нуклеофила. Значения величин q и ϕ , представленные в данном разделе для конгенов смеси «Совол» **C13**, суммированы в Таблице 2.4 (стр. 98-100).

Отметим, что данные спектров ЯМР ^{13}C могут быть дополнительным аргументом в пользу корректности расчетных значений q для конгенов смеси «Совол» **C13** [165]. Их анализ сводится к сопоставлению наиболее слабopольных химических сдвигов ядер атомов углерода, связанных с атомами хлора, с величинами q . Так, например, в работах [166,167] установлено, что для **ПХБ 28** самым слабopольным химическим сдвигом обладает ядро атома углерода C-4, который, по нашим расчетам, имеет самое высокое значение q (Таблица 2.4, стр. 98). Высокую сходимость по критерию «*наибольший положительный заряд на атоме углерода, связанном с атомом хлора – самый*

слабопольный химический сдвиг в спектре ЯМР ^{13}C » проявляют также трихлорированный ПХБ 33 [167], тетрахлорированные ПХБ 52 [168] и ПХБ 70 [166], пентахлорированный ПХБ 101 [166,168] и гексахлорированный ПХБ 153 [166,168]. В представленных работах [166-168] имеются также спектральные данные для других конгенов смеси «Совол» **C13**, которые не отвечают указанному выше критерию. Однако разница в химических сдвигах между самым слабопольным ядром атома углерода и ядром атома углерода, чей атом обладает самым высоким положительным расчетным значением q (Таблица 2.4, стр. 98-100), минимальна и составляет несколько сотых м.д., что подтверждает хорошую корреляцию расчетной величины q с экспериментально зарегистрированными спектрами ЯМР ^{13}C для конгенов ПХБ.

По результатам сопоставления экспериментальных данных и квантово-химических расчетов показано, что, в целом, взаимодействие конгенов ПХБ с MeO^- осуществляется по типу *жесткая кислота – жесткое основание*. Пента- и гексахлорированные конгены ПХБ, проявляя свойства более жестких кислот по сравнению с три- и тетрахлорбифенилами, обладают и более высокой реакционной способностью в реакциях нуклеофильного замещения.

Экспериментально наблюдаемая предпочтительность нуклеофильной атаки по более замещенным ароматическим циклам конгенов ПХБ объясняется возрастанием заряда на атоме углерода, а значит, и его электрофильности при переходе от низко- к высокохлорированным конгенов. Близость зарядов на хлорзамещенных атомах углерода конгенера, а, следовательно, и равные вероятности нескольких направлений нуклеофильной атаки в ароматическое ядро, объясняет отсутствие селективности в реакциях нуклеофильного замещения с участием ПХБ.

Низкая реакционная способность три- и некоторых тетрахлорбифенилов вполне объяснима отсутствием достаточной жесткости системы как кислоты, и сравнительно более низкими зарядами на центрах нуклеофильной атаки. При этом значения торсионных углов (φ) не имеют решающего значения при определении реакционной способности конгенов ПХБ.

На Рисунках 2.5-2.7 (стр. 101, 102) указаны преимущественные направления первичной нуклеофильной атаки для конгенов ПХБ смеси «Совол» **C13**, основанные только на величинах q .

Таблица 2.4. Значения q на атомах углерода, связанных с атомами хлора, и ϕ для конгенов ПХБ смеси «Совол» С13^д.

№ конгенера	Значение q на атомах углерода, связанных с атомами хлора, единицы заряда электрона										ϕ / лит. данные [136], °
	2	3	4	5	6	2'	3'	4'	5'	6'	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Трихлорбифенилы											
ПХБ 22	0.067	0.067	-	-	-	-	-	0.039	-	-	58.4 / 59.4
ПХБ 28	0.054	-	0.056	-	-	-	-	0.047	-	-	55.4 / 56.4
ПХБ 33	-	0.068	0.068	-	-	0.036	-	-	-	-	52.2 / 56.4
Тетрахлорбифенилы											
ПХБ 44	0.076	0.070	-	-	-	0.046	-	-	0.052	-	83.9 / 82.9
ПХБ 49	0.064	-	0.058	-	-	0.057	-	-	0.053	-	78.2 / 81.3
ПХБ 52	0.053	-	-	0.046	-	0.053	-	-	0.046	-	87.3 / 81.3
ПХБ 47	0.052	-	0.051	-	-	0.052	-	0.051	-	-	70.6 / 83.0
ПХБ 56	0.068	0.068	-	-	-	-	0.070	0.069	-	-	58.5 / 59.3
ПХБ 66	0.049	-	0.050	-	-	-	0.071	0.069	-	-	52.5 / 55.7
ПХБ 70	0.046	-	-	0.043	-	-	0.071	0.070	-	-	52.5 / 55.7
ПХБ 41	0.082	0.098	0.076	-	-	0.044	-	-	-	-	88.0 / 82.9
ПХБ 60	0.075	0.097	0.075	-	-	-	-	0.040	-	-	58.7 / 59.3
ПХБ 64	0.081	0.077	-	-	0.059	-	-	0.049	-	-	88.6 / 88.8
ПХБ 74	0.052	-	0.079	0.073	-	-	-	0.041	-	-	51.8 / 55.7

Продолжение Таблицы 2.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----

Пентахлорбифенилы

Группа I

ПХБ 84	0.084	0.074	-	-	0.059	0.081	0.071	-	-	-	91.9 / 91.1
ПХБ 91	0.084	0.075	-	-	0.058	0.063	-	0.052	-	-	89.5 / 91.0
ПХБ 95	0.085	0.075	-	-	0.059	0.057	-	-	0.049	-	89.5 / 91.0
ПХБ 110	0.083	0.078	-	-	0.060	-	0.077	0.075	-	-	88.4 / 89.5

Группа II

ПХБ 97	0.062	-	0.080	0.075	-	0.076	0.070	-	-	-	82.6 / 83.0
ПХБ 99	0.057	-	0.080	0.075	-	0.054	-	0.052	-	-	72.6 / 81.0
ПХБ 101	0.070	-	0.085	0.079	-	0.059	-	-	0.054	-	77.2 / 81.0
ПХБ 118	0.059	-	0.084	0.078	-	-	0.076	0.071	-	-	52.1 / 55.1

Группа III

ПХБ 82	0.083	0.099	0.076	-	-	0.075	0.070	-	-	-	92.4 / 86.5
ПХБ 85	0.082	0.099	0.077	-	-	0.057	-	0.051	-	-	86.2 / 83.0
ПХБ 87	0.084	0.099	0.077	-	-	0.051	-	-	0.047	-	85.0 / 83.0
ПХБ 105	0.076	0.098	0.076	-	-	-	0.072	0.070	-	-	55.6 / 59.4

ПХБ 92	0.081	0.081	-	0.057	-	0.053	-	-	0.048	-	84.6 / 83.0
--------	--------------	--------------	---	-------	---	-------	---	---	-------	---	-------------

Окончание Таблицы 2.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----

Гексахлорбифенилы

Группа IV

ПХБ 128	0.081	0.099	0.077	-	-	0.081	0.099	0.077	-	-	83.2 / 89.4
ПХБ 132	0.089	0.101	0.078	-	-	0.085	0.074	-	-	0.059	91.1 / 90.9
ПХБ 138	0.081	0.099	0.077	-	-	0.081	-	0.077	0.015	-	84.3 / 83.1

Группа V

ПХБ 149	0.085	0.075	-	-	0.059	0.067	-	0.082	0.078	-	89.4 / 90.8
ПХБ 153	0.061	-	0.081	0.076	-	0.061	-	0.081	0.076	-	88.6 / 81.1
ПХБ 156	0.080	0.105	0.106	0.080	-	-	0.072	0.071	-	-	59.0 / 59.2

^д жирным шрифтом указаны предпочтительные центры для атаки нуклеофилов

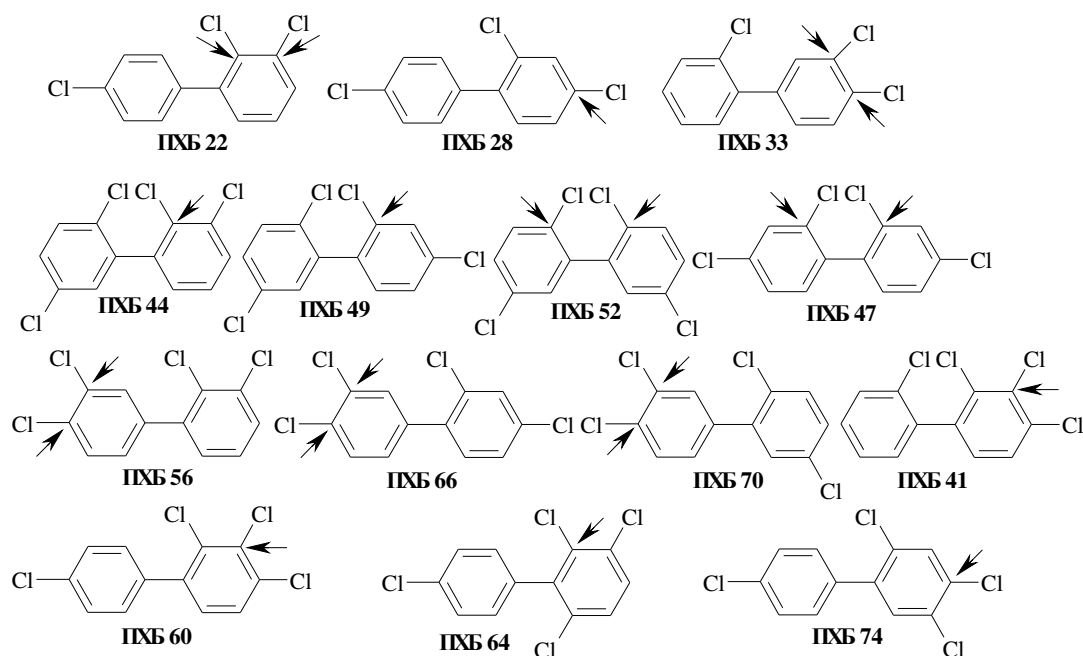


Рис. 2.5. Вероятные направления первичной атаки нуклеофилов для три- и тетрахлорированных конгенов ПХБ из смеси «Совол» С13.

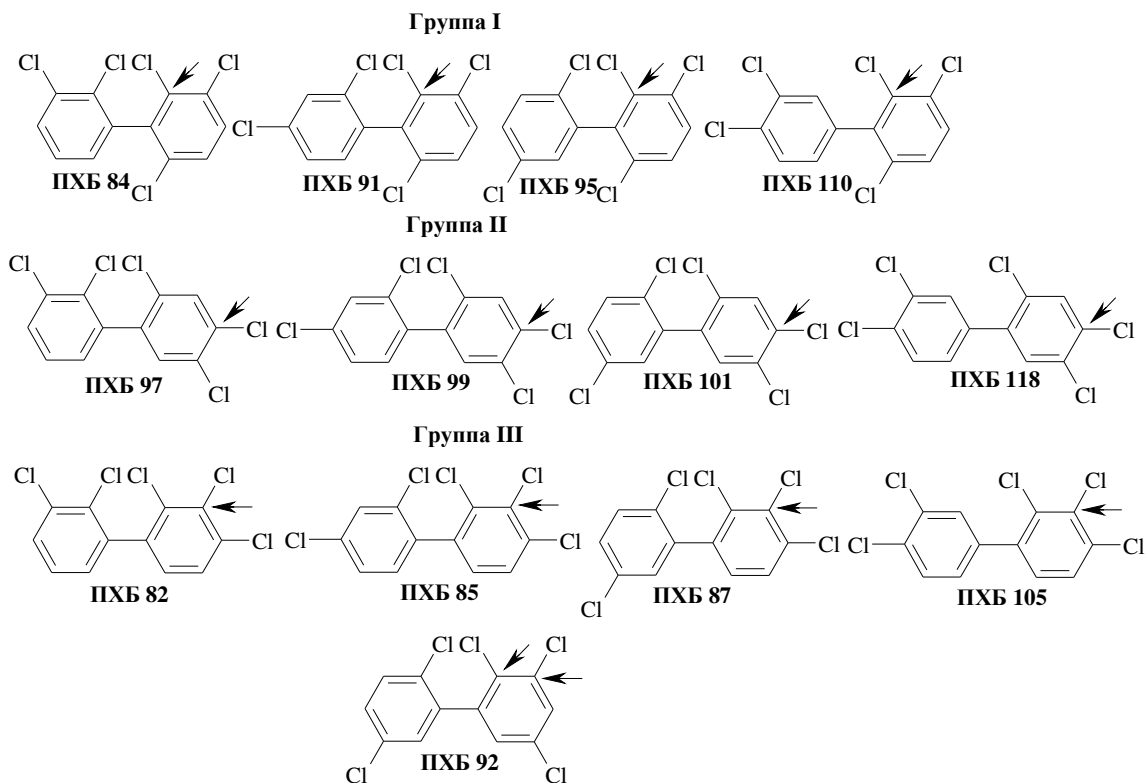


Рис. 2.6. Вероятные направления первичной атаки нуклеофилов для пентахлорированных конгенов ПХБ из смеси «Совол» С13.

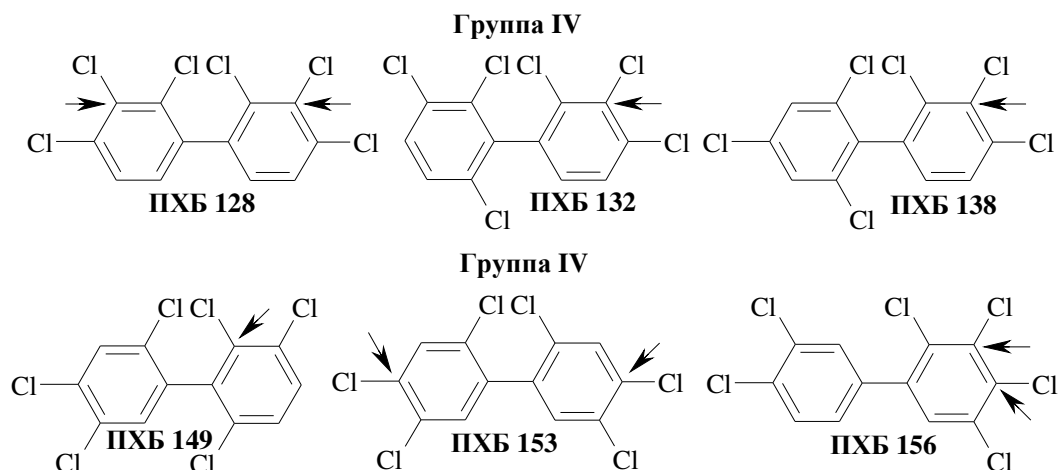


Рис. 2.7. Вероятные направления первичной атаки нуклеофилов для гексахлорированных конгенов ПХБ из смеси «Совол» С13.

Прогнозирование и установление результатов взаимодействий ПХБ с другими нуклеофилами требует индивидуального подхода в каждом отдельном случае, поскольку жесткость нуклеофильных реагентов по сравнению с рассмотренным MeONa изменяется. С увеличением длины и разветвленности алкильного радикала одноатомных спиртов их жесткость уменьшается, что приводит к снижению эффективности реакций нуклеофильного замещения ПХБ с соответствующими алкоголями, степень конверсии исходных ПХБ уменьшается. Данный вывод подтвержден экспериментом, выполненным в лаборатории органических материалов ИОС УрО РАН, с использованием EtO^- , $i\text{-PrO}^-$, $n\text{-BuO}^-$, sec-BuO^- , tert-BuO^- [169].

2.3. Термодинамическое моделирование взаимодействия конгенов полихлорбифенилов с метоксидом натрия

Для решения вопросов обезвреживания ПХБ химическими методами необходима оценка технологических параметров предполагаемых процессов. Предварительный теоретический анализ рассматриваемых реакций дает возможность значительно сократить объем экспериментальных исследований и повысить их эффективность. В разделах 2.1 и 2.2 представлены данные квантово-химических расчетов, касающихся взаимодействия конгенов ПХБ с нуклеофилами. Другой возможностью расчета параметров реакций ПХБ, протекающих по механизму S_N , является применение законов химической термодинамики для термодинамического моделирования (ТДМ) указанных процессов [170]. В настоящей работе ТДМ выполнено также для взаимодействия

конгенов ПХБ смеси «Совол» **C13** с MeONa [171] (*совместно с сотрудниками Института металлургии УрО РАН: к.х.н. Т.В. Куликовой, к.х.н. А.В. Майоровой, д.х.н. К.Ю. Шуняевым*).

Необходимым условием для реализации ТДМ любого химического взаимодействия является наличие базы данных по термохимическим свойствам исследуемых соединений. Для выполнения ТДМ реакции конгенов ПХБ «Совол» **C13** с MeONa необходимо определение следующих термохимических свойств метоксипроизводных ПХБ: стандартной энтальпии образования (ΔH°_{298}), приращения энтальпии от 0 до 298 К ($H^\circ_{298} - H^\circ_0$), стандартной теплоемкости ($C_p^\circ_{298}$) и ее зависимости от температуры ($C_p(T)$), энтропии (S°_{298}) и т.д. Эти данные в литературе практически отсутствуют.

Стандартная энтальпия образования, энтропия и теплоемкость газообразных метоксипроизводных ПХБ рассчитаны нами с помощью программного комплекса *HSC Chemistry (ChemBioDrawUltra 12.0)* и по методу Бенсона [172], основанных на анализе структуры молекулы. В качестве конкретных метоксипроизводных выбраны соединения, образованные гипотетически из тех конгенов ПХБ, которые реально присутствуют в технической смеси «Совол» **C13** (Таблица 2.5). Из каждой группы конгенов (от три- до гептахлорированных) отобрано по одному соединению с учетом строения: положения 4- и 4'- в молекуле любого из выбранных конгенов замещены атомами хлора, поскольку известно, что такие ПХБ являются наиболее реакционноспособными в процессах нуклеофильного замещения [83]. Очередность замещения атомов хлора в конгенерах ПХБ на метоксигруппы неизвестна и для расчетов не учитывалась.

Таблица 2.5. Метоксипроизводные ПХБ, используемые для ТДМ химического взаимодействия конгенов ПХБ смеси «Совол» С13 с метоксидом натрия.

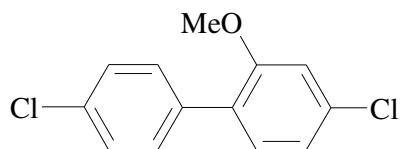
№ № п./п.	Исходный конгенер ПХБ (содержание в смеси «Совол» С13, %) ^е	Метоксипроизводные ПХБ	
		тип	расположение заместителей: метокси- группы / атомы хлора
1.	ПХБ 28 (0.4)	$C_{12}H_7Cl_2(OCH_3)$ $C_{12}H_7Cl(OCH_3)_2$ $C_{12}H_7(OCH_3)_3$	2- / 4,4'- 2,4- / 4'- 2,4,4'- / -
2.	ПХБ 47 (0.5)	$C_{12}H_6Cl_3(OCH_3)$ $C_{12}H_6Cl_2(OCH_3)_2$ $C_{12}H_6Cl(OCH_3)_3$ $C_{12}H_6(OCH_3)_4$	2- / 2',4,4'- 2,2'- / 4,4'- 2,2',4- / 4'- 2,2',4,4'- / -
3.	ПХБ 118 (11.1)	$C_{12}H_5Cl_4(OCH_3)$ $C_{12}H_5Cl_3(OCH_3)_2$ $C_{12}H_5Cl_2(OCH_3)_3$ $C_{12}H_5Cl(OCH_3)_4$ $C_{12}H_5(OCH_3)_5$	4'- / 2,4,5,3'- 5,4'- / 2,4,3'- 4,5,4'- / 2,3'- 4,5,3',4'- / 2- 2,4,5,3',4'- / -
4.	ПХБ 153 (6.1) ^ж	$C_{12}H_4Cl_5(OCH_3)$ $C_{12}H_4Cl_4(OCH_3)_2$ $C_{12}H_4Cl_3(OCH_3)_3$ $C_{12}H_4Cl_2(OCH_3)_4$ $C_{12}H_4Cl(OCH_3)_5$ $C_{12}H_4(OCH_3)_6$	5'- / 2,4,5,2',4'- 5,5'- / 2,4,2',4'- 5,4',5'- / 2,4,2'- 5,2',4',5'- / 2,4- 4,5,2',4',5'- / 2- 2,4,5,2',4',5'- / -
5.	ПХБ 180 (0.6)	$C_{12}H_3Cl_6OCH_3$ $C_{12}H_3Cl_5(OCH_3)_2$ $C_{12}H_3Cl_4(OCH_3)_3$ $C_{12}H_3Cl_3(OCH_3)_4$ $C_{12}H_3Cl_2(OCH_3)_5$ $C_{12}H_3Cl(OCH_3)_6$ $C_{12}H_3(OCH_3)_7$	4- / 2,3,5,2',4',5'- 4,5'- / 2,3,5,2',4'- 4,5,5'- / 2,3,2',4'- 4,5,2',5'- / 2,3,4'- 4,5,2',4',5'- / 2,3- 2,4,5,2',4',5'- / 3- 2,3,4,5,2',4',5'- / -

^е литературные данные [132,133]; ^ж указано суммарное количество для ПХБ 153 и ПХБ 132, так как эти конгенеры элюируются совместно.

В Таблице 2.6 представлен пример разделения одного из метоксипроизводных ПХБ на группы по методу групповых составляющих. В Таблице 2.7 приведена форма расчета количества групп для определения групповых составляющих в структурных формулах метоксипроизводных ПХБ. Значения термодинамических показателей для групп

определены на основании литературных и справочных данных [173,174] и представлены в Таблице 2.8.

Таблица 2.6. Разделение на группы по методу групповых составляющих на примере 2-метокси-4,4'-дихлорбифенила



№ № п./п.	Группа ³	Количество групп в молекуле
1.	C _В -H	7
2.	C _В -C _В	2
3.	C _В -Cl	2
4.	C-O-H ₃	1
5.	O-(C _В) ₂	1
6.	C-(O)-(C _В)-(C _В)	1

³ символ C_В является общепринятым обозначением атома углерода в ароматическом кольце

Таблица 2.7. Количество групп, составляющих метоксипроизводные ПХБ.

Количество групп					
C _В -H	C _В -C _В	C _В -Cl	O-C-H ₃	O-(C _В) ₂	C-(O)-(C _В)-(C _В)
10 - (x+y) ^и	2	x	y	y	y

^и x и y – количество атомов хлора и метоксигрупп в молекуле соединения соответственно

Таблица 2.8. Значения групповых составляющих стандартных термодинамических характеристик для газообразных метоксипроизводных ПХБ (по методу Бенсона).

Группа	Газообразное состояние		
	ΔH_{298}° , кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)	$C_p^{\circ 298}$, Дж/(моль·К)
C _B -H	13.81 [174]	48.31 [174]	13.61 [174]
	13.82 [173]	48.27 [173]	13.56 [173]
C _B -C _B	21.66 [174]	-36.57 [174]	13.12 [174]
	20.77 [173]	-36.18 [173]	13.94 [173]
C _B -Cl	-17.03 [174]	77.08 [174]	29.33 [174]
	-15.91 [173]	79.13 [173]	30.98 [173]
C _B -(O)-(H) ₃	-42.28 [174]	127.33 [174]	25.92 [174]
O-(C _B) ₂	-88.34 [174]	-	4.56 [174]
C-(O)-(C _B)-(C)-H	-22.47 [174]	-	21.52 [174]
Поправка на <i>орто</i> - положение атомов хлора	9.50 [174] 9.21 [173]	0	30.80 [174] 2.094 [173]
Поправка на <i>мета</i> - положение атомов хлора	-5.00 [174]	0	0

Зная состав и количество групп, входящих в молекулу органического соединения (Таблицы 2.6, 2.7), а также энергетический вклад каждой группы (Таблица 2.8), можно рассчитать термохимические свойства исследуемых метоксипроизводных ПХБ простым суммированием. Кроме того, согласно методу Бенсона необходимо учесть поправки на положения атомов хлора в структуре бифенила (Таблица 2.8), которые препятствуют вращению бензольных колец вокруг простой С-С связи. В большей степени влияние оказывают атомы хлора, находящиеся в *орто*-положениях, в меньшей степени - атомы хлора в соседних *мета*-положениях. При нахождении атомов хлора в *пара*-положениях бифенильной структуры препятствий для вращения не наблюдается.

Анализ Таблицы 2.8 показывает, что значения нескольких групповых составляющих для стандартной энтропии отсутствуют, поэтому с помощью метода групповых составляющих по Бенсону можно рассчитать только стандартную энтальпию

образования и теплоемкость. Стандартная энтропия рассчитана с помощью уравнения (6):

$$\Delta S^{\circ}_{298} = (\Delta H^{\circ}_{298} - \Delta G^{\circ}_{298}) / 298.15 \quad (6)$$

Значения стандартной энтальпии образования и энергии Гиббса, используемые в уравнении (6), рассчитаны с помощью программного комплекса *ChemBioDrawUltra 12.0*, а значения стандартной энтропии исходных веществ – с использованием справочных величин [175] (уравнения (7) и (8)):

$$\Delta S^{\circ}_{298} = S^{\circ}_{298 \text{ соединения}} - \sum S^{\circ}_{298 \text{ исх. веществ}} \quad (7)$$

$$S^{\circ}_{298 \text{ соединения}} = \sum S^{\circ}_{298 \text{ исх. веществ}} + (\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ}) / 298.15 \quad (8)$$

Способы расчета, примененные в данной работе, показывают хорошую сходимость значений стандартной энтальпии образования и теплоемкости (Таблица 2.9, стр. 109). Для термодинамического моделирования использованы средние значения для ΔH°_{298} и $C_p^{\circ}_{298}$.

С помощью метода групповых составляющих Бенсона [172] также рассчитана температурная зависимость теплоемкости для газообразных метоксипроизводных ПХБ. Значения групповых составляющих для расчета температурной зависимости теплоемкости приведены в Таблице 2.10 (стр. 110). Полученные данные обработаны полиномом (уравнение (9)):

$$C_p = a + b \cdot 10^{-3} T + d \cdot 10^{-6} T^2 + c \cdot 10^5 T^{-2} \quad (9)$$

Величины приращения энтальпии от 0 до 298 К рассчитаны с помощью уравнения (10) [176]:

$$H^{\circ}_{298} - H^{\circ}_0 \approx 0.5 C_p^{\circ}_{298} \times 298.15 \quad (10)$$

Найденные значения всех выше перечисленных термодинамических свойств метоксипроизводных ПХБ в газообразном состоянии представлены в Таблице 2.11 (стр. 111, 112).

Анализ данных Таблицы 2.11 показывает, что ΔH°_{298} всех полиметоксипроизводных ПХБ являются отрицательными величинами: процессы образования этих соединений – экзотермические реакции. Однако при постоянном

давлении и температуре принципиальная возможность образования существует лишь для тех метоксипроизводных, которые имеют отрицательное изменение энергии Гиббса ($\Delta G_{298}^{\circ} < 0$). Так, благоприятными оказываются процессы образования полностью метоксилированных производных из три-, тетра-, пента-, гекса- и гептахлорбифенилов смеси «Совол» **C13**, а также многие другие процессы неполного метоксилирования конгенов.

Таблица 2.9. Результаты расчета стандартной энтальпии образования (ΔH°_{298}) и теплоемкости ($C_p^{\circ}_{298}$) для ряда метоксипроизводных ПХБ, рассчитанных с помощью программного комплекса ChemBioDrawUltra 12.0 (1) и методом групповых составляющих Бенсона (2).

Соединение	ΔH°_{298} , кДж/моль			δ , %	$C_p^{\circ}_{298}$, Дж/моль·К			δ , %
	(1)	(2)	среднее		(1)	(2)	среднее	
$C_{12}H_7Cl_2(OCH_3)$	-36.7	-46.9	-41.8	-24.5	231.5	236.8	234.1	-2.2
$C_{12}H_7Cl(OCH_3)_2$	-173.8	-183.0	-178.4	-5.2	256.2	257.8	257.0	-0.7
$C_{12}H_7(OCH_3)_3$	-310.8	-319.1	-314.9	-2.6	280.8	278.9	279.8	0.7
$C_{12}H_6Cl_3(OCH_3)$	-63.9	-77.8	-70.8	-19.6	246.8	254.2	250.5	-3.0
$C_{12}H_6Cl_2(OCH_3)_2$	-201.0	-213.8	-207.4	-6.2	271.4	275.3	273.3	-1.4
$C_{12}H_6Cl(OCH_3)_3$	-338.2	-349.9	-344.0	-3.4	296.0	296.3	296.2	-0.1
$C_{12}H_6(OCH_3)_4$	-475.3	-485.9	-480.6	-2.2	320.7	317.3	318.9	1.1
$C_{12}H_5Cl_4(OCH_3)$	-91.1	-108.6	-99.9	-17.5	262.0	271.7	266.8	-3.6
$C_{12}H_5Cl_3(OCH_3)_2$	-228.4	-380.7	-304.6	-50.0	311.3	292.7	301.9	6.2
$C_{12}H_5Cl_2(OCH_3)_3$	-365.4	-244.7	-305.0	39.6	286.6	313.7	300.1	-9.0
$C_{12}H_5Cl(OCH_3)_4$	-502.5	-516.8	-509.6	-2.8	335.9	334.7	335.3	0.4
$C_{12}H_5(OCH_3)_5$	-639.6	-652.9	-646.2	-2.1	360.5	355.7	358.1	1.3
$C_{12}H_4Cl_5(OCH_3)$	-118.3	-139.5	-128.9	-16.4	277.2	289.1	283.2	-4.2
$C_{12}H_4Cl_4(OCH_3)_2$	-255.5	-275.5	-265.5	-7.6	301.9	310.1	305.9	-2.7
$C_{12}H_4Cl_3(OCH_3)_3$	-392.6	-411.6	-402.1	-4.7	326.5	331.1	328.8	-1.4
$C_{12}H_4Cl_2(OCH_3)_4$	-529.7	-547.6	-538.7	-3.3	351.1	352.1	351.6	-0.3
$C_{12}H_4Cl(OCH_3)_5$	-666.8	-683.7	-675.3	-2.5	375.8	373.2	374.5	0.7
$C_{12}H_4(OCH_3)_6$	-803.2	-819.8	-811.5	-2.0	400.4	394.2	397.3	1.6
$C_{12}H_3Cl_6(OCH_3)$	-131.3	-170.3	-150.8	-25.9	255.3	306.5	280.9	-18.2
$C_{12}H_3Cl_5(OCH_3)_2$	-295.6	-306.4	-301.0	-3.6	295.2	327.5	311.3	-10.3
$C_{12}H_3Cl_4(OCH_3)_3$	-419.8	-442.4	-431.1	-5.3	341.7	348.5	345.1	-1.9
$C_{12}H_3Cl_3(OCH_3)_4$	-556.9	-578.5	-567.7	-3.8	366.4	369.5	367.9	-0.9
$C_{12}H_3Cl_2(OCH_3)_5$	-694.0	-714.5	-704.3	-2.9	390.9	390.6	390.8	0.1
$C_{12}H_3Cl(OCH_3)_6$	-831.1	-850.6	-840.9	-2.3	415.6	411.6	413.6	0.9
$C_{12}H_3(OCH_3)_7$	-968.3	-986.7	-977.5	-1.9	440.3	432.6	436.4	1.8

Таблица 2.10. Значения групповых составляющих теплоемкости для газообразных метоксипроизводных ПХБ (по методу Бенсона) [172].

Группа	C_p^0 , кал/моль•К					
	300 К	400 К	500 К	600 К	800 К	1000 К
C_B-H	3.24	4.44	5.46	6.30	7.54	8.41
C_B-C_B	3.33	4.22	4.89	5.27	5.76	5.95
C_B-Cl	7.40	8.40	9.20	9.70	10.20	10.40
$C-O-H_3$	6.19	7.84	9.40	10.79	13.03	14.48
$O-(C_B)_2$	1.09	1.22	1.50	1.99	2.85	3.51
$C-(O)-(C_B)-(C_B)$	5.14	7.28	9.03	9.41	10.31	10.75

Таблица 2.11. Термодинамические свойства газообразных метоксипроизводных ПХБ.

Соединение	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	S°_{298} Дж/моль·К	$H^{\circ}_{298}-H^{\circ}_0$, кДж/моль	$T_{кип}$, К	$C_p = a + b \cdot 10^{-3} T + d \cdot 10^{-6} T^2 + c \cdot 10^5 T^{-2}$ Дж/(моль·К)				$C_p^{\circ}_{298}$ Дж/моль·К
						a	b	c	d	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$C_{12}H_7Cl_2(OCH_3)$	-41.8	125.7	594.4	35.3	662	103.6	688.5	-43.6	-284.8	234.2
$C_{12}H_7Cl(OCH_3)_2$	-178.4	41.0	933.9	38.4	670	95.8	820.8	-49.4	-331.8	257.0
$C_{12}H_7(OCH_3)_3$	-314.9	-43.7	1273.5	41.6	678	87.7	952.6	-55.4	-378.4	279.8
$C_{12}H_6Cl_3(OCH_3)$	-70.8	104.1	685.8	37.9	705	128.6	670.5	-45.7	-283.3	250.5
$C_{12}H_6Cl_2(OCH_3)_2$	-207.4	19.4	1025.3	41.0	712	120.6	802.8	-51.6	-330.3	273.3
$C_{12}H_6Cl(OCH_3)_3$	-344.0	-65.2	1364.7	44.2	720	112.8	934.6	-57.5	-376.9	296.2
$C_{12}H_6(OCH_3)_4$	-480.6	-149.9	1704.2	47.3	728	104.9	1066.3	-63.4	-423.5	318.9
$C_{12}H_5Cl_4(OCH_3)$	-99.9	82.5	777.2	40.5	747	153.6	652.5	-47.9	-281.9	266.8
$C_{12}H_5Cl_3(OCH_3)_2$	-304.6	-2.1	1116.5	43.6	755	145.6	784.8	-53.7	-328.9	301.9
$C_{12}H_5Cl_2(OCH_3)_3$	-305.0	-86.8	1456.1	46.8	763	137.	916.6	-59.6	-375.5	300.1
$C_{12}H_5Cl(OCH_3)_4$	-509.6	-171.4	1795.6	49.9	771	129.9	1048.3	-65.6	-422.1	335.3
$C_{12}H_5(OCH_3)_5$	-646.2	-256.1	2135.1	53.0	778	122.1	1180.1	-71.5	-468.7	358.1
$C_{12}H_4Cl_5(OCH_3)$	-128.9	60.9	868.5	43.1	789	178.7	634.5	-50.0	-280.4	283.2
$C_{12}H_4Cl_4(OCH_3)_2$	-265.5	-23.7	1208.0	46.2	797	170.6	766.8	-55.9	-327.4	305.9

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$C_{12}H_4Cl_3(OCH_3)_3$	-402.1	-108.3	1547.5	49.4	805	162.8	898.6	-61.8	-373.9	328.8
$C_{12}H_4Cl_2(OCH_3)_4$	-538.7	-192.9	1886.9	52.5	813	154.9	1030.3	-67.7	-420.6	351.6
$C_{12}H_4Cl(OCH_3)_5$	-675.3	-277.6	2226.5	55.6	821	147.1	1162.1	-73.6	-467.2	374.5
$C_{12}H_4(OCH_3)_6$	-811.5	-362.3	2566.6	58.8	829	139.1	1294.4	-79.5	-514.2	397.3
$C_{12}H_3Cl_6(OCH_3)$	-150.8	12.6	1064.2	45.7	820	203.7	616.5	-52.1	-278.9	280.9
$C_{12}H_3Cl_5(OCH_3)_2$	-301.0	-93.7	1448.9	48.8	870	195.6	748.8	-58.0	-325.9	311.3
$C_{12}H_3Cl_4(OCH_3)_3$	-431.1	-129.9	1638.9	51.9	848	187.8	880.6	-63.9	-372.5	345.1
$C_{12}H_3Cl_3(OCH_3)_4$	-567.7	-214.5	1978.4	55.1	855	179.9	1012.3	-69.9	-419.1	367.9
$C_{12}H_3Cl_2(OCH_3)_5$	-704.3	-299.2	2317.8	58.2	863	172.2	1144.1	-75.8	-465.7	390.8
$C_{12}H_3Cl(OCH_3)_6$	-840.9	-383.8	2657.3	61.4	871	164.1	1276.4	-81.7	-512.7	413.6
$C_{12}H_3(OCH_3)_7$	-977.5	-468.5	2996.8	64.5	879	156.3	1408.2	-87.6	-559.3	436.4
<i>MeONa</i> [177]	-366.2	-	110.6	9.9	673	42.8	67.1	-0.5	41.9	66.1
<i>DMCO</i> [178]	-151.3	-	306.3	13.2	462	51.9	179.6	-9.0	-61.5	88.6

На основании представленных расчетных данных (Таблица 2.11) с использованием ТДМ и программного комплекса *HSC 6.1* проведено моделирование взаимодействия 8.2 г (0.025 моль) смеси ПХБ марки «Совол» **C13** с MeONa массами 5.4 г (0.100 моль) и 6.5 г (0.120 моль) в среде ДМСО, взятого в объеме 25 мл. Моделирование взаимодействия «Совола» **C13** с MeONa выполнено в интервале температур от 0 до 170 °С при общем давлении 1 атм. Исходные данные для ТДМ аналогичны сведениям из экспериментальной работы [160]. При моделировании учтено образование хлорида натрия, а также монооксида, диоксида углерода, воды и хлороводорода - продуктов разложения конгенов ПХБ смеси «Совол» **C13**. Данные ТДМ о суммарном равновесном содержании газообразных метоксипроизводных ПХБ, образовавшихся при взаимодействии «Совола» **C13** и MeONa, приведены в Таблице 2.12 (стр. 115-117).

При проведении ТДМ с разным исходным содержанием MeONa установлено, что увеличение концентрации MeONa приводит к уменьшению в конечной газовой фазе (ГФ) концентраций всех исходных конгенов, например, трихлорбифенила с 37.6 до 10.8 мольн. %, а доля продуктов полного замещения атомов хлора на метокси-группы существенно возрастает (Таблица 2.12, стр. 115-117)). Так, содержание триметоксибифенила, образованного из трихлорбифенила, увеличивается с 0.70 до 10.90 мольн. %, соответствующего тетраметоксибифенила - с 1.98 до 13.90 мольн. %, пентаметоксибифенила - с 5.43 до 17.40 мольн. % и гексаметоксибифенилов - с 13.40 до 19.60 мольн. %. Исключение составляет гептаметоксибифенил, содержание которого в ГФ при увеличении количества MeONa снижается с 40.90 до 27.30 мольн. %, а доля непрореагировавшего гептахлорбифенила возрастает с $4.73 \cdot 10^{-27}$ до $2.90 \cdot 10^{-21}$ мольн. %.

При проведении ТДМ с 8.1 г (0.150 моль) MeONa в аналогичных условиях установлено, что увеличение количества MeONa приводит к полному отсутствию исходных конгенов ПХБ в конечной ГФ и доминированию среди метоксипроизводных гепта-, гекса- и пентаметоксибифенилов как продуктов исчерпывающего замещения атомов хлора в соответствующих конгенерах на метокси-группы. Менее реакционноспособные конгенеры ПХБ (три- и тетрахлорбифенилы) с увеличением количества MeONa также охотно вступают в реакцию метоксилирования. Однако выявленную исходную массу MeONa в 0.15 моль стоит рассматривать как приблизительную, а точное количество реагента может быть определено только экспериментальным путем, поскольку ТДМ не учитывает кинетические факторы

протекания реакции. Фактически данные ТДМ указывают на то, что полностью метоксилированные бифенилы являются термодинамически контролируемые продуктами при соотношении **C13** : MeONa = 0.025 : 0.150.

Вместе с тем, на основании экспериментальных данных [160] установлено, что при проведении взаимодействия смеси «Совол» **C13** (0.025 моль) с MeONa (0.150 моль) при 170 °С в среде ДМСО ни одного полностью метоксилированного бифенила не зарегистрировано. Следовательно, эти реакционные условия не дают возможности всей реакционной системе достичь такого равновесия, при котором образуются продукты исчерпывающего метоксилирования, требуются более жесткие условия, а приведенные нами данные ТДМ не подтверждаются практическими результатами.

Таким образом, для объяснения реакционной способности смеси «Совол» **C13** с MeONa в реакциях нуклеофильного замещения квантово-химические расчеты являются более корректными по сравнению с термодинамическими.

Таблица 2.12. Суммарное равновесное содержание газообразных метоксипроизводных ПХБ, образовавшихся при взаимодействии конгенов «Совола» **C13** и метоксида натрия (MeONa) в условиях ТДМ (Т=170 °С, Р= 1 атм).

Конгены ПХБ				
$C_{12}H_7Cl_3$ соединения в конечной ГФ, мольн. %	$C_{12}H_6Cl_4$ соединения в конечной ГФ, мольн. %	$C_{12}H_5Cl_5$ соединения в конечной ГФ, мольн. %	$C_{12}H_4Cl_6$ соединения в конечной ГФ, мольн. %	$C_{12}H_3Cl_7$ соединения в конечной ГФ, мольн. %
1	2	3	4	5
Мольное соотношение C13:MeONa = 0.025:0.1				
$C_{12}H_7Cl_3$, 37,60	$C_{12}H_6Cl_4$, $3.14 \cdot 10^{-6}$	$C_{12}H_5Cl_5$, $3.09 \cdot 10^{-12}$	$C_{12}H_4Cl_6$, $2.86 \cdot 10^{-19}$	$C_{12}H_3Cl_7$, $4.73 \cdot 10^{-27}$
$C_{12}H_7Cl_2(OCH_3)$, $9.06 \cdot 10^{-8}$	$C_{12}H_6Cl_3(OCH_3)$, $5.76 \cdot 10^{-11}$	$C_{12}H_5Cl_4(OCH_3)$, $4.86 \cdot 10^{-14}$	$C_{12}H_4Cl_5(OCH_3)$, $4.10 \cdot 10^{-17}$	$C_{12}H_3Cl_6(OCH_3)$, $2.04 \cdot 10^{-17}$
$C_{12}H_7Cl(OCH_3)_2$, $2.22 \cdot 10^{-4}$	$C_{12}H_6Cl_2(OCH_3)_2$, $1.87 \cdot 10^{-7}$	$C_{12}H_5Cl_3(OCH_3)_2$, $1.62 \cdot 10^{-10}$	$C_{12}H_4Cl_4(OCH_3)_2$, $1.33 \cdot 10^{-13}$	$C_{12}H_3Cl_5(OCH_3)_2$, $2.44 \cdot 10^{-7}$
$C_{12}H_7(OCH_3)_3$, 0.70	$C_{12}H_6Cl(OCH_3)_3$, $6.09 \cdot 10^{-5}$	$C_{12}H_5Cl_2(OCH_3)_3$, $5.14 \cdot 10^{-7}$	$C_{12}H_4Cl_3(OCH_3)_3$, $2.13 \cdot 10^{-11}$	$C_{12}H_3Cl_4(OCH_3)_3$, $3.65 \cdot 10^{-13}$
-	$C_{12}H_6(OCH_3)_4$, 1.98	$C_{12}H_5Cl(OCH_3)_4$, $1.67 \cdot 10^{-3}$	$C_{12}H_4Cl_2(OCH_3)_4$, $1.41 \cdot 10^{-6}$	$C_{12}H_3Cl_3(OCH_3)_4$, $1.19 \cdot 10^{-9}$
-	-	$C_{12}H_5(OCH_3)_5$, 5.43	$C_{12}H_4Cl(OCH_3)_5$, $5.53 \cdot 10^{-10}$	$C_{12}H_3Cl_2(OCH_3)_5$, $3.86 \cdot 10^{-6}$
-	-	-	$C_{12}H_4(OCH_3)_6$, 13,40	$C_{12}H_3Cl(OCH_3)_6$, $1.26 \cdot 10^{-2}$
-	-	-	-	$C_{12}H_3(OCH_3)_7$, 40.90
Мольное соотношение C13:MeONa = 0.025:0.12				
$C_{12}H_7Cl_3$, 10.80	$C_{12}H_6Cl_4$, $1.09 \cdot 10^{-7}$	$C_{12}H_5Cl_5$, $1.29 \cdot 10^{-14}$	$C_{12}H_4Cl_6$, $1.45 \cdot 10^{-22}$	$C_{12}H_3Cl_7$, $2.90 \cdot 10^{-21}$

1	2	3	4	5
$C_{12}H_7Cl_2(OCH_3),$ $9.78 \cdot 10^{-8}$	$C_{12}H_6Cl_3(OCH_3),$ $7.52 \cdot 10^{-12}$	$C_{12}H_5Cl_4(OCH_3),$ $7.83 \cdot 10^{-20}$	$C_{12}H_4Cl_5(OCH_3),$ $7.83 \cdot 10^{-20}$	$C_{12}H_3Cl_6(OCH_3),$ $4.73 \cdot 10^{-20}$
$C_{12}H_7Cl(OCH_3)_2,$ $9.05 \cdot 10^{-4}$	$C_{12}H_6Cl_2(OCH_3)_2,$ $9.23 \cdot 10^{-8}$	$C_{12}H_5Cl_3(OCH_3)_2,$ $9.65 \cdot 10^{-12}$	$C_{12}H_4Cl_4(OCH_3)_2,$ $9.61 \cdot 10^{-16}$	$C_{12}H_3Cl_5(OCH_3)_2,$ $2.13 \cdot 10^{-10}$
$C_{12}H_7(OCH_3)_3,$ 10.90	$C_{12}H_6Cl(OCH_3)_3,$ $1.13 \cdot 10^{-3}$	$C_{12}H_5Cl_2(OCH_3)_3,$ $1.16 \cdot 10^{-7}$	$C_{12}H_4Cl_3(OCH_3)_3,$ $3.18 \cdot 10^{-12}$	$C_{12}H_3Cl_4(OCH_3)_3,$ $1.20 \cdot 10^{-15}$
-	$C_{12}H_6(OCH_3)_4,$ 13.90	$C_{12}H_5Cl(OCH_3)_4,$ $1.42 \cdot 10^{-3}$	$C_{12}H_4Cl_2(OCH_3)_4,$ $1.45 \cdot 10^{-7}$	$C_{12}H_3Cl_3(OCH_3)_4,$ $1.48 \cdot 10^{-11}$
-	-	$C_{12}H_5(OCH_3)_5,$ 17.40	$C_{12}H_4Cl(OCH_3)_5,$ $2.87 \cdot 10^{-10}$	$C_{12}H_3Cl_2(OCH_3)_5,$ $1.81 \cdot 10^{-7}$
-	-	-	$C_{12}H_4(OCH_3)_6,$ 19.61	$C_{12}H_3Cl(OCH_3)_6,$ $2.23 \cdot 10^{-6}$
-	-	-	-	$C_{12}H_3(OCH_3)_7,$ 27.30

Мольное соотношение C13:MeONa = 0.025:0.15

$C_{12}H_7Cl_3,$ 0	$C_{12}H_6Cl_4,$ 0	$C_{12}H_5Cl_5,$ 0	$C_{12}H_4Cl_6,$ 0	$C_{12}H_3Cl_7,$ 0
$C_{12}H_7Cl_2(OCH_3),$ 0	$C_{12}H_6Cl_3(OCH_3),$ 0	$C_{12}H_5Cl_4(OCH_3),$ 0	$C_{12}H_4Cl_5(OCH_3),$ 0	$C_{12}H_3Cl_6(OCH_3),$ 0
$C_{12}H_7Cl(OCH_3)_2,$ 0	$C_{12}H_6Cl_2(OCH_3)_2,$ 0	$C_{12}H_5Cl_3(OCH_3)_2,$ 0	$C_{12}H_4Cl_4(OCH_3)_2,$ 0	$C_{12}H_3Cl_5(OCH_3)_2,$ 0
$C_{12}H_7(OCH_3)_3,$ 16.60	$C_{12}H_6Cl(OCH_3)_3,$ 0	$C_{12}H_5Cl_2(OCH_3)_3,$ 0	$C_{12}H_4Cl_3(OCH_3)_3,$ 0	$C_{12}H_3Cl_4(OCH_3)_3,$ 0
-	$C_{12}H_6(OCH_3)_4,$ 18.50	$C_{12}H_5Cl(OCH_3)_4,$ -	$C_{12}H_4Cl_2(OCH_3)_4,$ 0	$C_{12}H_3Cl_3(OCH_3)_4,$ 0
-	-	$C_{12}H_5(OCH_3)_5,$ 20.30	$C_{12}H_4Cl(OCH_3)_5,$ 0	$C_{12}H_3Cl_2(OCH_3)_5,$ 0
-	-	-	$C_{12}H_4(OCH_3)_6,$ 20.10	$C_{12}H_3Cl(OCH_3)_6,$ 0

Окончание Таблицы 2.12

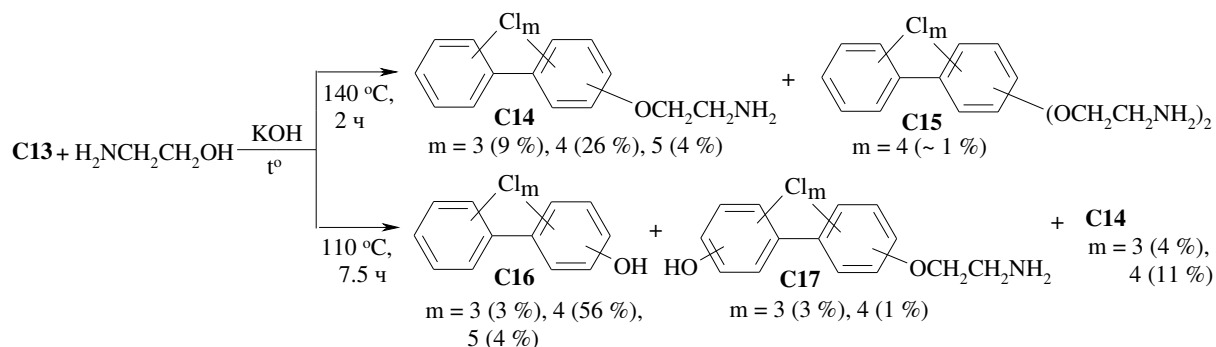
1	2	3	4	5
-	-	-	-	$\text{C}_{12}\text{H}_3(\text{OCH}_3)_7$, 24.50

2.4. Взаимодействия конгенов полихлорбифенилов с полиэтаноламинами в присутствии щелочи

2.4.1. Реакция ПХБ с 2-аминоэтанолом

Взаимодействие конгенов смеси **C13** в среде слабого основания - 2-аминоэтанола (2-АЭ, $pK_b = 4.75$ [179]) – и при избытке КОН осуществлено при температурах 110 и 140 °С, конверсия соединений смеси **C13** составила 82 и ~ 40 % соответственно [180,181]. В обоих случаях полностью прореагировали тетрахлорбифенил ПХБ 74, пентахлорбифенилы ПХБ 82, ПХБ 84, ПХБ 92, ПХБ 105 и гексахлорбифенилы ПХБ 128, ПХБ 138, ПХБ 149 и ПХБ 156. При 110 °С полностью реагируют также тетрахлорбифенил ПХБ 70, пентахлорированные ПХБ 85, ПХБ 87, ПХБ 97, ПХБ 118 и гексахлорбифенилы ПХБ 153, ПХБ 132. В обоих случаях производные на основе три- и гептахлорбифенилов из смеси **C13** на хроматограммах не зарегистрированы. Результаты взаимодействия конгенов смеси «Совол» **C13** с 2-АЭ, полученные при разных температурах, значительно различаются (Схема 2.3).

СХЕМА 2.3.



По данным ГХ-МС, в обоих случаях (при 110 и 140 °С) через 2 ч после начала реакции между смесью **C13** и 2-АЭ результирующими продуктами являются, в основном, (2-аминоэтоксиполихлорбифенилы **C14**. При 140 °С в небольших количествах зарегистрированы также ди(2-аминоэтоксиполихлорбифенилы **C15**.

Увеличение времени взаимодействия смеси **C13** с 2-АЭ при 110 °С приводит к относительному снижению количеств соединений **C14** и практически к одновременному появлению в реакционной массе гидроксипроизводных **C16** и производных смешанного типа **C17**, суммарные количества которых в конце процесса составляют 63 и 4 % соответственно (Рисунок 2.8).

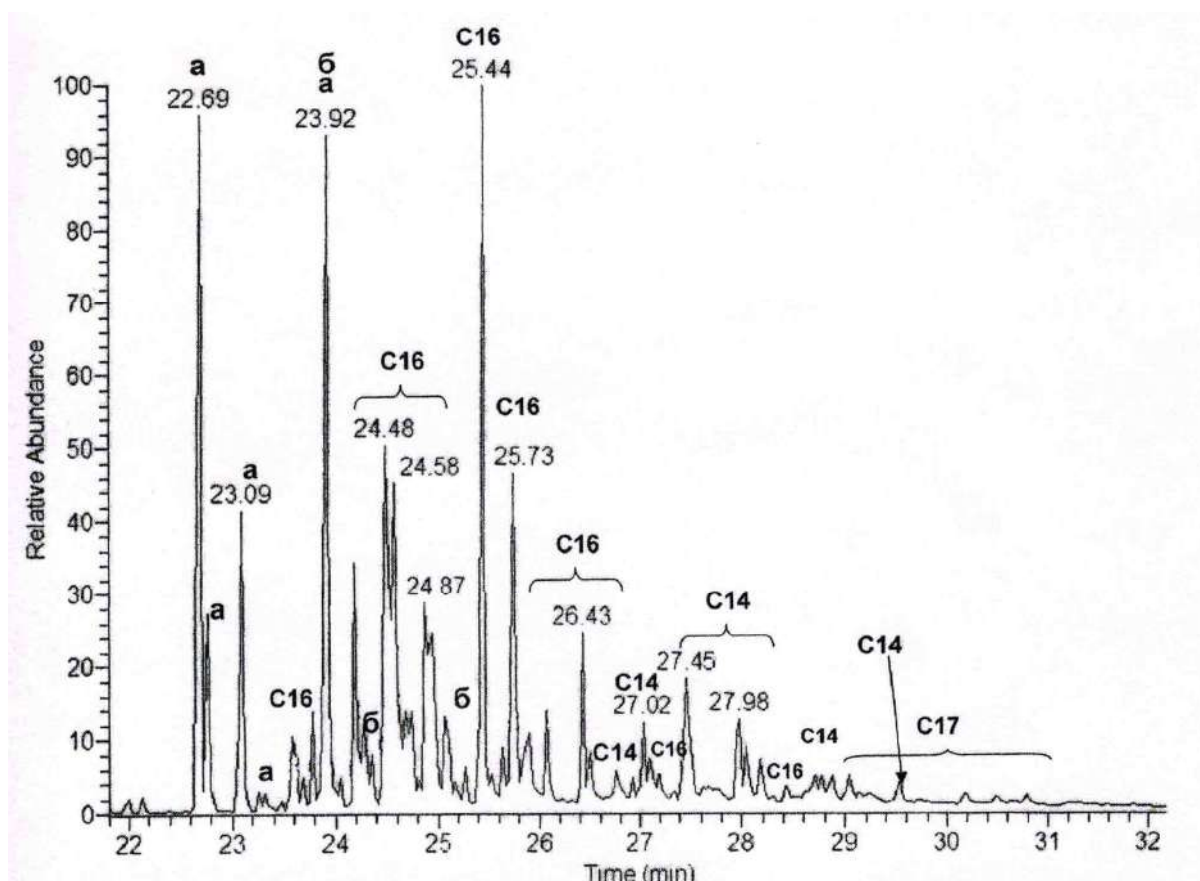


Рис. 2.8. Хроматограмма продуктов реакции смеси ПХБ «Совол» **C13** с 2-АЭ (*a* – непрореагировавшие тетрахлорбифенилы, *б* – непрореагировавшие пентахлорбифенилы).

На основании этих результатов можно заключить, что во взаимодействии смеси ПХБ «Совол» **C13** с 2-АЭ кинетически контролируемые продуктами являются производные **C14**, энергия образования которых значительно ниже энергий образования соединений **C16** и **C17**. В условиях дальнейшего протекания процесса часть соединений **C14** трансформируется в термодинамически более устойчивые гидроксипроизводные **C16** и производные смешанного типа **C17** вследствие нуклеофильного обмена 2-аминоэтоксигруппы или атомов хлора соответственно на гидроксигруппы.

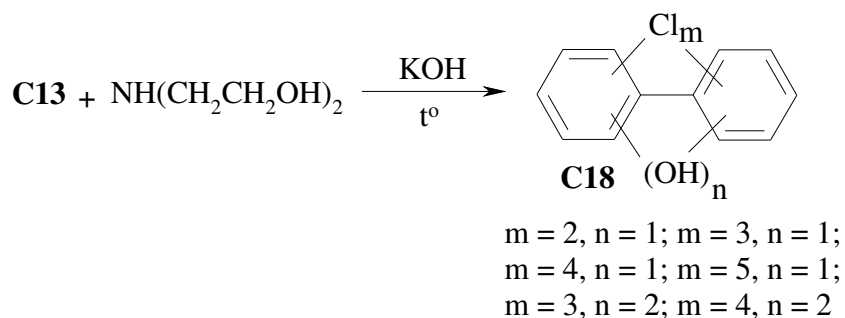
Строение всех производных **C14-C17** установлено посредством ГХ-МС (см. Главу 6).

2.4.2. Реакции ПХБ с ди- и триэтаноламином

Сила оснований в ряду 2-АЭ, диэтаноламин (ДЭА), триэтаноламин (ТЭА) уменьшается, и результаты взаимодействий конгенов смеси «Совол» **C13** с ДЭА и ТЭА в условиях, аналогичных представленным на Схеме 2.3 (стр. 118), изменяются.

Независимо от температуры и времени процесса взаимодействие смеси **C13** в избытке ДЭА и КОН приводит к образованию только моно- и дигидроксипроизводных **C18** (Схема 2.4). При 130 °С, 14 ч и соотношении **C13** : КОН = 1 : 3 конверсия составила 15 %; при 130 °С, 7 ч и соотношении **C13** : КОН = 1 : 6 – 88 %; при 150 °С, 7 ч и соотношении **C13** : КОН = 1 : 3 – 90 %. Во всех случаях не вступают во взаимодействие три- и тетрахлорбифенилы: ПХБ 28, ПХБ 33, ПХБ 52, ПХБ 49, ПХБ 47, ПХБ 44, ПХБ 41, ПХБ 64. В каждом отдельном случае этот ряд дополняется другими типами ПХБ из смеси **C13** (Таблица 2.13, стр. 122).

СХЕМА 2.4.



Третичный амин ТЭА во взаимодействии с **C13** также является лишь средой, из реакционной смеси выделены гидроксипроизводные, аналогичные **C18**. Конверсия при 150 °С, 7 ч и соотношении **C13** : КОН = 1 : 3 составила 71 %; через 13.5 ч при тех же температуре и соотношении реагентов – 89 %. Не вступают во взаимодействие с ТЭА ПХБ 28, ПХБ 33, ПХБ 52, ПХБ 49, ПХБ 47, ПХБ 44, ПХБ 41, ПХБ 64, ПХБ 91, ПХБ 70, ПХБ 66 и ПХБ 95 (Таблица 2.13, стр. 122).

Во взаимодействиях смеси **C13** с ДЭА и ТЭА в одинаковых условиях (150 °С, 7 ч, соотношение **C13** : КОН = 1 : 3) выход продуктов **C18** составляет 90 и 71 % соответственно, что говорит о синергетическом действии системы [полиэтаноламин + щелочь] на процесс нуклеофильного замещения атомов хлора в конгенерах ПХБ **C13** на гидроксигруппы. Основность ДЭА выше, чем основность ТЭА. В сочетании со щелочью

система [ДЭА + КОН] обладает большими нуклеофильными свойствами, чем система с ТЭА.

Отметим также, что 1,2,4-трихлорбензол, использованный как модельное соединение, в реакции с ДЭА и ТЭА в тех же условиях не давал ни одного продукта.

Таким образом, взаимодействия конгенов ПХБ в избытке полиэтаноламинов и щелочи в диапазоне температур 110–150 °С протекают в условиях термодинамического контроля. Низкохлорированные три- и тетрахлорбифенилы в этих взаимодействиях обладают низкой реакционной способностью. Снижение силы основания и избыток щелочи приводит к образованию только продуктов конкурирующего процесса замещения атомов хлора на гидроксигруппу, а не замещения атомов хлора на алкоксигруппы.

Таблица 2.13. Данные о процессах нуклеофильного замещения с участием конгенов ПХБ смеси «Совол» **С13** (реакционные условия, конверсия, непрореагировавшие конгены).

№ № п./п.	Реакционные условия			Конверсия, %	Непрореагировавшие конгены ПХБ ^к			
	реагенты	Т, °С	τ, ч		трихлор-	тетрахлор-	пентахлор-	гексахлор-
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	MeONa, ДМСО	150	6	~ 90	ПХБ 22, ПХБ 28, ПХБ 33	ПХБ 44, ПХБ 49, ПХБ 52	-	-
2.	H ₂ N(CH ₂) ₂ ОН, КОН	140	6	< 40	ПХБ 22, ПХБ 28, ПХБ 33	ПХБ 41/64, ПХБ 44, ПХБ 47, ПХБ 49, ПХБ 52, ПХБ 56/60, ПХБ 66, ПХБ 70	ПХБ 85, ПХБ 87, ПХБ 91, ПХБ 95, ПХБ 97, ПХБ 99, ПХБ 101, ПХБ 110, ПХБ 118	ПХБ 153/132
3.	H ₂ N(CH ₂) ₂ ОН, КОН	110- 115	7.5	82	л	ПХБ 44, ПХБ 49, ПХБ 52, ПХБ 47, ПХБ 41/64, ПХБ 56/60, ПХБ 66	ПХБ 91, ПХБ 95, ПХБ 99, ПХБ 101, ПХБ 110	-
4.	ПЭГ-4 (ПЭГ-200), КОН	120- 140	5	~ 70	ПХБ 28	ПХБ 44, ПХБ 49, ПХБ 52, ПХБ 47, ПХБ 66	ПХБ 95	-

Окончание Таблицы 2.13

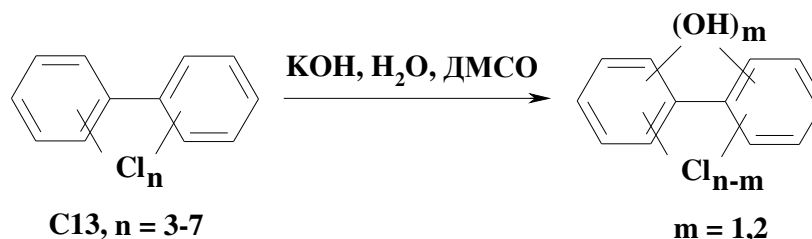
1	2	3	4	5	6	7	8	9
5.	ПЭГ-22 (ПЭГ-1000), КОН	120- 140	5	~ 90	ПХБ 28	ПХБ 44, ПХБ 49, ПХБ 52, ПХБ 47	-	-
6.	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$, КОН, ДМСО	150	6	100	-	-	-	-
7.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, КОН, ДМСО	105	11	~ 80	ПХБ 28, ПХБ 33	ПХБ 44, ПХБ 49, ПХБ 52, ПХБ 41/64, ПХБ 66	ПХБ 95	-
8.	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, КОН, ДМСО	110	5	~ 70	ПХБ 28	ПХБ 44, ПХБ 49, ПХБ 52, ПХБ 41/64, ПХБ 66, ПХБ 70	ПХБ 95, ПХБ 110 (частично)	-
9.	$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, КОН, ДМСО	115	5	~ 2	ПХБ 22, ПХБ 28, ПХБ 33	все тетрахлор- бифенилы	все пентахлорбифе- нилы ^М	все гексахлорби- фенилы ^Н
10.	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$, КОН, ДМСО	150	5	0	ПХБ 22, ПХБ 28, ПХБ 33	все тетрахлор- бифенилы	все пентахлорбифе- нилы	все гексахлорби- фенилы

^к производные на основе гептахлорбифенилов (ПХБ 170, ПХБ 180) в продуктах реакций не обнаружены; ^л трихлорбифенилы и их производные в продуктах реакций не обнаружены; ^м исключение составляет ПХБ 118 (частично); ^н исключение составляют ПХБ 138 и ПХБ 153 (оба частично)

По результатам взаимодействий конгенов ПХБ с полиэтаноламинами можно заключить, что процесс обмена атомов хлора на гидроксигруппы в открытой системе целесообразно проводить в неводных средах при температурах выше 100 °С, а не как обычный гидролиз в присутствии воды. Для подтверждения выполнено ТДМ для реакции гидролиза смеси «Совол» **C13** в среде ДМСО и H₂O в присутствии КОН при 95 °С при общем давлении 1 атм [182]. ТДМ осуществлено с применением программного комплекса *ChemBioDrawUltra 12.0*, как и в случае ТДМ взаимодействия конгенов смеси «Совол» **C13** с MeONa (см. раздел 2.3).

Формально процесс гидролиза конгенов ПХБ смеси «Совол» **C13** соответствует Схеме 2.5, а результатами этого процесса являются моно- и дигидроксиполихлорбифенилы, образование и строение которых установлено ранее [90] сотрудниками ИОС УрО РАН. Трихлорированные конгены смеси «Совол» **C13** (ПХБ 22, ПХБ 28 и ПХБ 33) в условиях реакции гидролиза оставались неизменными.

СХЕМА 2.5.



Как и в случае метоксипроизводных ПХБ, термохимические свойства гидроксипроизводных ПХБ (ΔH°_{298} , $H^\circ_{298} - H^\circ_0$, $C_p^\circ_{298}$, $Cr(T)$, S°_{298} и др.) в литературе практически отсутствуют. Стандартная энтальпия образования, энтропия и теплоемкость газообразных гидроксипроизводных ПХБ рассчитаны нами с помощью программного комплекса *HSC Chemistry (ChemBioDrawUltra 12.0)* и по методу Бенсона [172], основанных на анализе структуры молекулы. В качестве гидроксипроизводных выбраны соединения, образованные из тех конгенов ПХБ, которые реально присутствуют в технической смеси «Совол» **C13** (Таблица 2.14).

Из каждой группы конгенов смеси «Совол» **C13** (от три- до гептахлорированных) отобрано по одному соединению с учетом их строения, аналогично данным раздела 2.3: положения 4- и 4'- в молекуле любого из выбранных конгенов замещены атомами

хлора. Очередность замещения атомов хлора в конгенерах ПХБ на гидроксигруппы неизвестна и для расчетов не учитывалась.

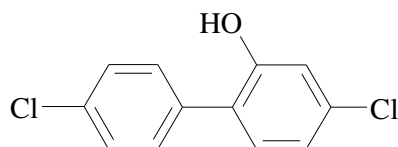
Таблица 2.14. Гидроксипроизводные ПХБ, используемые для термодинамического моделирования химического взаимодействия конгенов ПХБ с гидроксидом калия.

№ № п./п.	Исходный конгенер ПХБ (содержание в смеси «Совол» С13, %)	Гидроксипроизводные ПХБ	
		тип	расположение заместителей: гидроксигруппы / атомы хлора
1.	ПХБ 28 (0.4)	$C_{12}H_7Cl_2(OH)$ $C_{12}H_7Cl(OH)_2$ $C_{12}H_7(OH)_3$	2- / 4,4'- 2,4- / 4'- 2,4,4'- / -
2.	ПХБ 47 (0.5)	$C_{12}H_6Cl_3(OH)$ $C_{12}H_6Cl_2(OH)_2$ $C_{12}H_6Cl(OH)_3$ $C_{12}H_6(OH)_4$	2- / 2',4,4'- 2,2'- / 4,4'- 2,2',4- / 4'- 2,2',4,4'- / -
3.	ПХБ 118 (11.1)	$C_{12}H_5Cl_4(OH)$ $C_{12}H_5Cl_3(OH)_2$ $C_{12}H_5Cl_2(OH)_3$ $C_{12}H_5Cl(OH)_4$ $C_{12}H_5(OH)_5$	4'- / 2,4,5,3'- 5,4'- / 2,4,3'- 4,5,4'- / 2,3'- 4,5,3',4'- / 2- 2,4,5,3',4'- / -
4.	ПХБ 153 (6.1) ⁰	$C_{12}H_4Cl_5(OH)$ $C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$ $C_{12}H_4Cl_3(OH)_3$ $C_{12}H_4Cl_2(OH)_4$ $C_{12}H_4Cl(OH)_5$ $C_{12}H_4(OH)_6$	5'- / 2,4,5,2',4'- 5,5'- / 2,4,2',4'- 5,4',5'- / 2,4,2'- 5,2',4',5'- / 2,4- 4,5,2',4',5'- / 2- 2,4,5,2',4',5'- / -
5.	ПХБ 180 (0.6)	$C_{12}H_3Cl_6(OH)$ $C_{12}H_3Cl_5(OH)_2$ $C_{12}H_3Cl_4(OH)_3$ $C_{12}H_3Cl_3(OH)_4$ $C_{12}H_3Cl_2(OH)_5$ $C_{12}H_3Cl(OH)_6$ $C_{12}H_3(OH)_7$	4- / 2,3,5,2',4',5'- 4,5'- / 2,3,5,2',4'- 4,5,5'- / 2,3,2',4'- 4,5,2',5'- / 2,3,4'- 4,5,2',4',5'- / 2,3- 2,4,5,2',4',5'- / 3- 2,3,4,5,2',4',5'- / -

⁰ указано суммарное количество для ПХБ 153 и ПХБ 132, так как эти конгенеры элюируются совместно

В Таблице 2.15 представлен пример разделения одного из гидроксипроизводных ПХБ на группы по методу Бенсона. В Таблице 2.16 представлено их количество для определения групповых составляющих в структурных формулах гидроксипроизводных ПХБ. Значения термодинамических характеристик для групп определялись на основании имеющихся справочных и литературных данных [173,174] и представлены в Таблице 2.17.

Таблица 2.15. Разделение на группы по методу групповых составляющих на примере 2-гидрокси-4,4'-дихлорбифенила



№ п/п.	Группа ^п	Количество групп в молекуле
1.	C _в -H	7
2.	C _в -C _в	2
3.	C _в -Cl	2
4.	C _в -(O)	1
5.	O-(C _в)-(H)	1

^п символ C_в является общепринятым обозначением атома углерода в ароматическом кольце

Таблица 2.16. Количество групп, составляющих гидроксипроизводные ПХБ.

Количество групп				
C _в -H	C _в -C _в	C _в -Cl	C _в -(O)	O-(C _в)-(H)
10 - (x+y) ^р	2	x	y	y

^р x и y – количество атомов хлора и гидрокси-групп в молекуле соединения соответственно

Зная состав и количество групп, входящих в молекулу органического соединения (Таблицы 2.15, 2.16), а также энергетический вклад каждой группы (Таблица 2.17), можно рассчитать термодинамические свойства исследуемых гидроксипроизводных ПХБ простым суммированием с учетом поправок на положения атомов хлора в структуре бифенила (Таблица 2.18, см. раздел 2.3).

Таблица 2.17. Значения групповых составляющих стандартных термодинамических характеристик газообразных гидроксипроизводных ПХБ (по методу Бенсона).

Группа	Газообразное состояние		
	ΔH_{298}° , кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль•К)	C_p° 298, Дж/(моль•К)
C _B -H	13.81 [174]	48.31 [174]	13.61 [174]
	13.82 [173]	48.27 [173]	13.56 [173]
C _B -C _B	21.66 [174]	-36.57 [174]	13.12 [174]
	20.77 [173]	-36.18 [173]	13.94 [173]
C _B -Cl	-17.03 [174]	77.08 [174]	29.33 [174]
	-15.91 [173]	79.13 [173]	30.98 [173]
C _B -(O)	-4.75 [174]	-43.72 [174]	15.86 [174]
O-(C _B)-(H)	-160.30 [174]	121.50 [174]	18.16 [174]
Поправка на <i>орто</i> - положение атомов хлора	9.50 [174]	0	30.80 [174]
	9.21 [173]		2.094 [173]
Поправка на <i>мета</i> - положение атомов хлора	-5.00 [174]	0	0

Все термохимические свойства газообразных гидроксипроизводных ПХБ рассчитаны аналогично уравнениям и алгоритмам, которые подробно представлены в разделе 2.3. Их значения приведены в Таблицах 2.18-2.20.

Таблица 2.18. Результаты расчета стандартной энтальпии образования (ΔH°_{298}) и теплоемкости ($C_p^\circ_{298}$) для ряда гидроксипроизводных ПХБ, рассчитанных с помощью программного комплекса ChemBioDrawUltra 12.0 (1) и методом групповых составляющих Бенсона (2)

Соединение	ΔH°_{298} , кДж/моль			δ , %	$C_p^\circ_{298}$, Дж/моль·К			δ , %	S°_{298} , Дж/моль·К			δ , %
	(1)	(2)	Среднее		(1)	(2)	Среднее		(1)	(2)	Среднее	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$C_{12}H_7Cl_2(OH)$	-49.7	-59.1	-54.4	-17.4	209.6	214.2	211.9	-2.2	490.6	496.9	493.8	-1.3
$C_{12}H_7Cl(OH)_2$	-199.8	-207.1	-203.5	-3.6	212.3	218.9	215.6	-3.0	489.7	497.7	493.7	-1.6
$C_{12}H_7(OH)_3$	-349.9	-355.2	-352.5	-1.5	215.8	223.6	219.7	-3.5	488.7	498.4	493.6	-1.9
$C_{12}H_6Cl_3(OH)$	-76.9	-89.9	-83.4	-15.7	224.9	229.9	227.4	-2.2	517.9	525.7	521.8	-1.5
$C_{12}H_6Cl_2(OH)_2$	-226.9	-237.9	-232.5	-4.7	227.6	234.6	231.1	-3.1	516.9	526.4	521.7	-1.8
$C_{12}H_6Cl(OH)_3$	-377.1	-386.0	-381.6	-2.3	230.3	239.3	234.8	-3.8	516.1	527.1	521.6	-2.1
$C_{12}H_6(OH)_4$	-527.2	-534.0	-530.6	-1.3	233.0	243.9	238.5	-4.6	515.1	527.8	521.5	-2.4
$C_{12}H_5Cl_4(OH)$	-104.1	-120.8	-112.5	-14.9	240.1	245.6	242.9	-2.3	545.1	554.5	549.8	-1.7
$C_{12}H_5Cl_3(OH)_2$	-254.2	-268.8	-261.5	-5.5	245.5	250.3	247.9	-1.9	546.3	555.2	550.8	-1.6
$C_{12}H_5Cl_2(OH)_3$	-404.3	-416.8	-410.6	-3.1	242.8	255.0	248.9	-4.9	544.2	555.9	550.1	-2.1
$C_{12}H_5Cl(OH)_4$	-554.4	-564.9	-559.6	-1.9	248.2	259.7	253.9	-4.5	542.4	556.6	549.5	-2.6
$C_{12}H_5(OH)_5$	-704.5	-712.9	-708.7	-1.2	250.9	264.4	257.7	-5.2	541.5	557.3	549.4	-2.9
$C_{12}H_4Cl_5(OH)$	-131.3	-151.6	-141.5	-14.4	255.3	261.4	258.3	-2.3	572.4	583.3	577.8	-1.9

Окончание Таблицы 2.18

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$	-281.4	-299.7	-290.5	-6.3	258.0	266.0	262.0	-3.1	571.5	583.9	577.7	-2.2
$C_{12}H_4Cl_3(OH)_3$	-431.5	-447.7	-439.6	-3.7	260.7	270.7	265.7	-3.8	570.6	584.7	577.6	-2.4
$C_{12}H_4Cl_2(OH)_4$	-581.6	-595.7	-588.7	-2.4	263.5	275.4	269.4	-4.4	569.7	585.4	577.5	-2.7
$C_{12}H_4Cl(OH)_5$	-731.7	-743.7	-737.7	-1.6	261.7	280.1	270.9	-6.8	568.8	586.1	577.4	-2.9
$C_{12}H_4(OH)_6$	-881.8	-891.7	-886.8	-1.1	268.9	284.8	276.8	-5.8	567.2	586.8	577.0	-3.4
$C_{12}H_3Cl_6(OH)$	-158.5	-182.5	-170.5	-14.1	270.6	277.1	273.8	-2.4	599.7	612.1	605.9	-2.0
$C_{12}H_3Cl_5(OH)_2$	-308.6	-330.5	-319.6	-6.9	273.3	281.8	277.5	-3.1	598.8	612.8	605.8	-2.3
$C_{12}H_3Cl_4(OH)_3$	-458.7	-478.5	-468.6	-4.2	275.9	286.5	281.2	-3.7	587.8	613.5	600.6	-4.3
$C_{12}H_3Cl_3(OH)_4$	-608.8	-626.5	-617.7	-2.9	278.7	291.1	284.9	-4.4	596.9	614.1	605.6	-2.8
$C_{12}H_3Cl_2(OH)_5$	-758.9	-774.6	-766.7	-2.0	281.4	295.8	288.6	-5.0	596.1	614.9	605.5	-3.1
$C_{12}H_3Cl(OH)_6$	-909.0	-922.6	-915.8	-1.5	284.1	300.5	292.3	-5.6	595.2	615.6	605.4	-3.4
$C_{12}H_3(OH)_7$	-1059.1	-1070.6	-1064.9	-1.1	286.8	305.2	296.0	-6.2	594.3	616.3	605.3	-3.6

Таблица 2.19. Значения групповых составляющих теплоемкости для газообразных гидроксипроизводных ПХБ (по методу Бенсона) [172].

Группа	C_p^0 , кал/моль·К					
	300 К	400 К	500 К	600 К	800 К	1000 К
C_B-H	3.24	4.44	5.46	6.30	7.54	8.41
C_B-C_B	3.33	4.22	4.89	5.27	5.76	5.95
C_B-Cl	7.40	8.40	9.20	9.70	10.20	10.40
$C_B-(O)$	3.90	5.30	6.20	6.60	6.90	6.90
$O-(C_B)-(H)$	4.30	4.50	4.80	5.20	6.00	6.60

С использованием программного комплекса *HSC 6.1* проведено ТДМ взаимодействия 3.28 г (0.01 моль) смеси ПХБ «Совол» **C13** с КОН массой 1.2, 2.4, 3.0 г (0.02, 0.04, 0.05 моль соответственно) в среде ДМСО (14 мл) и H_2O (2.8 мл). Моделирование взаимодействия «Совола» **C13** с КОН выполнено в интервале температур от 25 до 95 °С при общем давлении 1 атм. Данные ТДМ суммарного равновесного содержания газообразных гидроксипроизводных ПХБ, образовавшихся при взаимодействии «Совола» **C13** и КОН, приведены в Таблице 2.21.

Проведение ТДМ с учетом выделения оксидов углерода показывает, что в данных условиях моделирования основные продукты гидролиза – тригидроксибифенилы (84.4 %) – образуются из трихлорированных конгенов (Таблица 2.21). При этом более активные гепта-, гекса- и пентахлорбифенилы дают лишь следовые количества продуктов гидролиза. Количественное содержание гидроксипроизводных на основе тетрахлорированных конгенов больше, но находится также на следовом уровне. Результаты моделирования показывают, что в термодинамическом равновесии и заданных условиях более реакционноспособным конгеном термодинамически выгоднее разлагаться до диоксида углерода и воды, а не образовывать гидроксипроизводные ПХБ.

Таблица 2.20. Термодинамические свойства газообразных гидроксипроизводных ПХБ

Соединение	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль·К	$H^{\circ}_{298}-H^{\circ}_0$, кДж/моль	$C_p = a + b \cdot 10^{-3} T + d \cdot 10^{-6} T^2 + c \cdot 10^5 T^{-2}$ Дж/(моль·К)				$C_p^{\circ}_{298}$ Дж/моль·К
					a	b	c	d	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$C_{12}H_7Cl_2(OH)$	-54.40	77.24	493.77	73.61	113.20	572.09	-40.02	-242.11	211.91
$C_{12}H_7Cl(OH)_2$	-203.46	-55.82	493.69	73.60	114.96	587.45	-42.41	-245.99	215.61
$C_{12}H_7(OH)_3$	-352.52	-188.88	493.55	73.58	116.73	602.81	-44.79	-249.87	219.71
$C_{12}H_6Cl_3(OH)$	-83.43	55.68	521.79	77.79	138.22	554.10	-42.17	-240.63	227.38
$C_{12}H_6Cl_2(OH)_2$	-232.49	-77.38	521.69	77.77	139.98	569.46	-44.57	-244.52	231.08
$C_{12}H_6Cl(OH)_3$	-381.55	-210.44	521.595	77.76	141.74	584.82	-46.94	-248.39	234.78
$C_{12}H_6(OH)_4$	-530.61	-343.5	521.49	77.74	143.51	600.18	-49.33	-252.28	238.48
$C_{12}H_5Cl_4(OH)$	-112.45	34.12	549.82	81.96	163.24	536.11	-44.31	-239.16	242.86
$C_{12}H_5Cl_3(OH)_2$	-336.56	-232	550.77	82.11	165.00	551.47	-46.70	-243.04	247.92
$C_{12}H_5Cl_2(OH)_3$	-335.52	-98.94	550.07	82.00	166.76	566.83	-49.09	-246.92	248.91
$C_{12}H_5Cl(OH)_4$	-559.63	-365.06	549.52	81.92	168.53	582.19	-51.48	-250.79	253.96
$C_{12}H_5(OH)_5$	-708.69	-498.12	549.42	81.90	170.29	597.55	-53.87	-254.68	257.66
$C_{12}H_4Cl_5(OH)$	-141.48	12.56	577.84	86.14	188.26	518.12	-46.46	-237.68	258.34
$C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$	-290.54	-120.5	577.74	86.13	190.02	533.48	-48.85	241.56	262.04

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$C_{12}H_4Cl_3(OH)_3$	-439.60	-253.56	577.65	86.11	191.78	548.84	-51.24	-245.44	265.74
$C_{12}H_4Cl_2(OH)_4$	-588.66	-386.62	577.55	86.10	193.54	564.19	-53.62	-249.32	269.44
$C_{12}H_4Cl(OH)_5$	-737.72	-519.68	577.45	86.08	195.31	579.56	-56.01	-253.20	270.89
$C_{12}H_4(OH)_6$	-886.78	-652.54	577.01	86.02	197.07	594.91	-58.39	-257.08	276.83
$C_{12}H_3Cl_6(OH)$	-170.50	-9.00	605.88	90.32	213.27	500.13	-48.61	-236.19	273.81
$C_{12}H_3Cl_5(OH)_2$	-319.56	-142.06	605.77	90.31	215.04	515.49	-50.99	-240.08	277.51
$C_{12}H_3Cl_4(OH)_3$	-468.62	-272.12	600.64	89.54	216.79	530.85	-53.38	-243.96	281.22
$C_{12}H_3Cl_3(OH)_4$	-617.68	-408.18	605.57	90.28	218.56	546.21	-55.77	-247.84	284.92
$C_{12}H_3Cl_2(OH)_5$	-766.74	-541.24	605.47	90.26	220.32	561.56	-58.16	-251.72	288.62
$C_{12}H_3Cl(OH)_6$	-915.80	-674.3	605.37	90.25	222.09	576.92	-60.55	-255.60	292.32
$C_{12}H_3(OH)_7$	-1064.86	-807.36	605.27	90.23	223.85	592.28	-62.93	-259.48	296.02
<i>DMCO</i> [178]	-151.30	-	306.34	13.21	51.90	179.60	-9.00	-61.50	462.00

Таблица 2.21. Суммарное равновесное содержание газообразных гидроксипроизводных ПХБ, образовавшихся при взаимодействии конгенеров «Совола» **C13** и гидроксида калия в условиях ТДМ (T=95 °C, P= 1 атм)

Конгенеры ПХБ				
$C_{12}H_7Cl_3$	$C_{12}H_6Cl_4$	$C_{12}H_5Cl_5$	$C_{12}H_4Cl_6$	$C_{12}H_3Cl_7$
1	2	3	4	5
Соединения в конечной ГФ, мольн. %				
Мольное соотношение ПХБ:KOH = 0.01:0.04 моль (2.8 мл воды, 95 °C, 1 атм) с учетом CO ₂				
$C_{12}H_7Cl_3$, 3.61·10 ⁻⁹	$C_{12}H_6Cl_4$, 1.38·10 ⁻¹⁵	$C_{12}H_5Cl_5$, 1.04·10 ⁻²⁶	$C_{12}H_4Cl_6$, 1.00·10 ⁻³⁴	$C_{12}H_3Cl_7$, 1.00·10 ⁻³⁴
$C_{12}H_7Cl_2(OH)$, 0.381	$C_{12}H_6Cl_3(OH)$, 2.54·10 ⁻¹¹	$C_{12}H_5Cl_4(OH)$, 2.47·10 ⁻²²	$C_{12}H_4Cl_5(OH)$, 1.00·10 ⁻³⁴	$C_{12}H_3Cl_6(OH)$, 1.00·10 ⁻³⁴
$C_{12}H_7Cl(OH)_2$, 15.2	$C_{12}H_6Cl_2(OH)_2$, 1.48·10 ⁻¹⁰	$C_{12}H_5Cl_3(OH)_2$, 1.44·10 ⁻²¹	$C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$, 1.00·10 ⁻³⁴	$C_{12}H_3Cl_5(OH)_2$, 1.00·10 ⁻³⁴
$C_{12}H_7(OH)_3$, 84.4	$C_{12}H_6Cl(OH)_3$, 8.66·10 ⁻¹⁰	$C_{12}H_5Cl_2(OH)_3$, 8.43·10 ⁻²¹	$C_{12}H_4Cl_3(OH)_3$, 1.00·10 ⁻³⁴	$C_{12}H_3Cl_4(OH)_3$, 1.00·10 ⁻³⁴
-	$C_{12}H_6(OH)_4$, 5.06·10 ⁻⁹	$C_{12}H_5Cl(OH)_4$, 4.93·10 ⁻²⁰	$C_{12}H_4Cl_2(OH)_4$, 1.00·10 ⁻³⁴	$C_{12}H_3Cl_3(OH)_4$, 1.00·10 ⁻³⁴
-	-	$C_{12}H_5(OH)_5$, 2.88·10 ⁻¹⁹	$C_{12}H_4Cl(OH)_5$, 1.00·10 ⁻³⁴	$C_{12}H_3Cl_2(OH)_5$, 1.00·10 ⁻³⁴
-	-	-	$C_{12}H_4(OH)_6$, 1.00·10 ⁻³⁴	$C_{12}H_3Cl(OH)_6$, 1.00·10 ⁻³⁴
-	-	-	-	$C_{12}H_3(OH)_7$, 1.00·10 ⁻³⁴
Мольное соотношение ПХБ:KOH = 0.01:0.02 моль (2.8 мл воды, 95 °C, 1 атм) без учета CO ₂				
$C_{12}H_7Cl_3$, 0.0162	$C_{12}H_6Cl_4$, 3.68·10 ⁻⁴	$C_{12}H_5Cl_5$, 1.63·10 ⁻⁴	$C_{12}H_4Cl_6$, 5.54·10 ⁻⁶	$C_{12}H_3Cl_7$, 1.38·10 ⁻⁸
$C_{12}H_7Cl_2(OH)$, 0.507	$C_{12}H_6Cl_3(OH)$, 1.99	$C_{12}H_5Cl_4(OH)$, 1.14	$C_{12}H_4Cl_5(OH)$, 0.653	$C_{12}H_3Cl_6(OH)$, 0.375

1	2	3	4	5
$C_{12}H_7Cl(OH)_2$, 5.97	$C_{12}H_6Cl_2(OH)_2$, 3.42	$C_{12}H_5Cl_3(OH)_2$, 1.96	$C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$, 1.13	$C_{12}H_3Cl_5(OH)_2$, 0.646
$C_{12}H_7(OH)_3$, 9.77	$C_{12}H_6Cl(OH)_3$, 5.90	$C_{12}H_5Cl_2(OH)_3$, 3.38	$C_{12}H_4Cl_3(OH)_3$, 1.21	$C_{12}H_3Cl_4(OH)_3$, 1.11
	$C_{12}H_6(OH)_4$, 10.2	$C_{12}H_5Cl(OH)_4$, 5.83	$C_{12}H_4Cl_2(OH)_4$, 1.74	$C_{12}H_3Cl_3(OH)_4$, 1.92
	-	$C_{12}H_5(OH)_5$, 10.1	$C_{12}H_4Cl(OH)_5$, 2.34	$C_{12}H_3Cl_2(OH)_5$, 3.31
-	-	-	$C_{12}H_4(OH)_6$, 9.94	$C_{12}H_3Cl(OH)_6$, 5.70
-	-	-	-	$C_{12}H_3(OH)_7$, 9.82
Мольное соотношение ПХБ:KOH = 0.01:0.04 моль (2.8 мл воды, 95 °C, 1 атм) без учета CO₂				
$C_{12}H_7Cl_3$, $2.74 \cdot 10^{-4}$	$C_{12}H_6Cl_4$, $1.74 \cdot 10^{-6}$	$C_{12}H_5Cl_5$, $1.53 \cdot 10^{-7}$	$C_{12}H_4Cl_6$, $1.19 \cdot 10^{-9}$	$C_{12}H_3Cl_7$, $1.24 \cdot 10^{-12}$
$C_{12}H_7Cl_2(OH)$, $3.16 \cdot 10^{-2}$	$C_{12}H_6Cl_3(OH)$, $7.85 \cdot 10^{-2}$	$C_{12}H_5Cl_4(OH)$, $1.40 \cdot 10^{-2}$	$C_{12}H_4Cl_5(OH)$, $2.49 \cdot 10^{-3}$	$C_{12}H_3Cl_6(OH)$, $4.44 \cdot 10^{-4}$
$C_{12}H_7Cl(OH)_2$, 2.61	$C_{12}H_6Cl_2(OH)_2$, 0.465	$C_{12}H_5Cl_3(OH)_2$, $8.29 \cdot 10^{-2}$	$C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$, $1.48 \cdot 10^{-2}$	$C_{12}H_3Cl_5(OH)_2$, $2.63 \cdot 10^{-3}$
$C_{12}H_7(OH)_3$, 14.7	$C_{12}H_6Cl(OH)_3$, 2.76	$C_{12}H_5Cl_2(OH)_3$, 0.492	$C_{12}H_4Cl_3(OH)_3$, $8.76 \cdot 10^{-2}$	$C_{12}H_3Cl_4(OH)_3$, $1.56 \cdot 10^{-2}$
	$C_{12}H_6(OH)_4$, 16.4	$C_{12}H_5Cl(OH)_4$, 2.92	$C_{12}H_4Cl_2(OH)_4$, $9.06 \cdot 10^{-2}$	$C_{12}H_3Cl_3(OH)_4$, $9.26 \cdot 10^{-2}$
-	-	$C_{12}H_5(OH)_5$, 17.3	$C_{12}H_4Cl(OH)_5$, 0.520	$C_{12}H_3Cl_2(OH)_5$, 0.549
-	-	-	$C_{12}H_4(OH)_6$, 18.3	$C_{12}H_3Cl(OH)_6$, 3.26
-	-	-	-	$C_{12}H_3(OH)_7$, 19.3

Окончание Таблицы 2.21

1	2	3	4	5
Мольное соотношение ПХБ:KOH = 0.01:0.05 моль (2.8 мл воды, 95 °C, 1 атм) без учета CO₂				
C ₁₂ H ₇ Cl ₃ , 1.00·10 ⁻³⁴	C ₁₂ H ₆ Cl ₄ , 1.00·10 ⁻³⁴	C ₁₂ H ₅ Cl ₅ , 1.00·10 ⁻³⁴	C ₁₂ H ₄ Cl ₆ , 1.00·10 ⁻³⁴	C ₁₂ H ₃ Cl ₇ , 1.00·10 ⁻³⁴
C ₁₂ H ₇ Cl ₂ (OH), 1.00·10 ⁻³⁴	C ₁₂ H ₆ Cl ₃ (OH), 1.00·10 ⁻³⁴	C ₁₂ H ₅ Cl ₄ (OH), 1.00·10 ⁻³⁴	C ₁₂ H ₄ Cl ₅ (OH), 1.00·10 ⁻³⁴	C ₁₂ H ₃ Cl ₆ (OH), 1.00·10 ⁻³⁴
C ₁₂ H ₇ Cl(OH) ₂ , 4.87·10 ⁻²²	C ₁₂ H ₆ Cl ₂ (OH) ₂ , 1.00·10 ⁻³⁴	C ₁₂ H ₅ Cl ₃ (OH) ₂ , 1.00·10 ⁻³⁴	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ (OH) ₂ , 1.00·10 ⁻³⁴	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ (OH) ₂ , 1.00·10 ⁻³⁴
C ₁₂ H ₇ (OH) ₃ , 17.4	C ₁₂ H ₆ Cl(OH) ₃ , 5.10·10 ⁻²²	C ₁₂ H ₅ Cl ₂ (OH) ₃ , 1.00·10 ⁻³⁴	C ₁₂ H ₄ Cl ₃ (OH) ₃ , 1.00·10 ⁻³⁴	C ₁₂ H ₃ Cl ₄ (OH) ₃ , 1.00·10 ⁻³⁴
	C ₁₂ H ₆ (OH) ₄ , 19.1	C ₁₂ H ₅ Cl(OH) ₄ , 5.34·10 ⁻²²	C ₁₂ H ₄ Cl ₂ (OH) ₄ , 1.00·10 ⁻³⁴	C ₁₂ H ₃ Cl ₃ (OH) ₄ , 1.00·10 ⁻³⁴
-	-	C ₁₂ H ₅ (OH) ₅ , 20.1	C ₁₂ H ₄ Cl(OH) ₅ , 2.70·10 ⁻²²	C ₁₂ H ₃ Cl ₂ (OH) ₅ , 5.86·10 ⁻²²
-	-	-	C ₁₂ H ₄ (OH) ₆ , 21.1	C ₁₂ H ₃ Cl(OH) ₆ , 22.1

При проведении дальнейших исследований с помощью ТДМ для приближения результатов к реальным нами не учитывалось образование моно- и диоксида углерода, так как, во-первых, условия моделирования (95 °С, 1 атм) с экспериментальной точки зрения не способствуют разложению (минерализации) конгенов ПХБ и их производных, во-вторых, гидролизующий агент (КОН) не содержит атомов углерода и поэтому не может давать при разложении оксидов углерода. Ранее учтенный нами процесс образования моно- и диоксида углерода при ТДМ процесса взаимодействия конгенов ПХБ смеси «Совол» **C13** с MeONa обосновывался тем, что условия моделирования были сравнительно жесткими (170 °С, 1 атм), а алкоксилирующий агент, взятый в большом избытке, в своем составе содержал атомы углерода, что формально приводит к его минерализации до оксидов углерода и воды [171].

При проведении ТДМ с разным исходным содержанием КОН (0.02 и 0.04 моль) установлено, что увеличение концентрации КОН приводит к уменьшению в конечной ГФ концентраций всех исходных конгенов, например, трихлорбифенила с $1.62 \cdot 10^{-2}$ до $3.61 \cdot 10^{-9}$ мольн. %, а доля продуктов полного замещения атомов хлора на гидроксигруппы существенно возрастает (Таблица 2.21, [стр. 133, 134](#)). Так, содержание тригидроксибифенила, образованного из трихлорбифенила, увеличивается с 9.77 до 14.70 мольн. %, соответствующего тетрагидроксибифенила - с 10.20 до 16.40 мольн. %, пентагидроксибифенила - с 10.10 до 17.30 мольн. %, гексагидроксибифенила - с 9.94 до 18.30 мольн. % и гептагидроксибифенила - с 9.82 до 19.30 мольн. %.

При проведении ТДМ с 3.0 г (0.05 моль) КОН в аналогичных условиях установлено, что увеличение количества КОН приводит к полному отсутствию исходных конгенов ПХБ в конечной ГФ и доминированию продуктов исчерпывающего замещения атомов хлора на гидроксигруппы (Таблица 2.21, [стр. 135](#)).

Представленные данные ТДМ опять же противоречат экспериментальным фактам: в реакции гидролиза смеси «Совол» **C13** продукты исчерпывающего замещения атомов хлора на гидроксигруппы отсутствуют [90]. По совокупности имеющихся экспериментальных данных, касающихся образования гидроксипроизводных ПХБ в реакциях с полиаминоэтанолами, можно заключить, что вывод о проведении процесса замещения атомов хлора на гидроксигруппы в конгенерах ПХБ в открытой системе в неводных средах при температурах выше 100 °С верен. Не следует проводить стандартный гидролиз конгенов ПХБ, если необходимо получить

гидроксипроизводные, он будет неэффективным. Данное утверждение подкрепляется экспериментальными фактами, которые представлены ниже в этой же Главе 2.

2.5. Взаимодействия конгенов полихлорбифенилов с полиолами в присутствии щелочи

2.5.1. Реакция ПХБ с полиэтиленгликолями

Примеры взаимодействий конгенов ПХБ с полиатомными спиртами в литературе практически отсутствуют. Единственное, представленное в литературе описание взаимодействия конгенов ПХБ с полиолами относится к синтезу полиэтиленгликолятных производных под действием высших ПЭГ в присутствии щелочи [84-86]. Этот процесс, развиваемый как способ очистки внутренних стенок трансформаторов от остатков технических ПХБ, остался невостребованным. Реакционная способность индивидуальных конгенов в реакциях с высшими ПЭГ не рассматривалась.

Нами предприняты попытки вовлечения конгенов ПХБ во взаимодействия с первыми представителями ряда полиэтиленгликолей (ПЭГ) – этиленгликолем (ЭГ) и диэтиленгликолем (ДЭГ) – в присутствии избытка щелочи (120-130 °С, 3-6 ч), которые оказались безрезультатными. Вероятной причиной этого является образование *in situ* моноэтиленгликолятов щелочных металлов, прочно связанных молекулой ЭГ (или ДЭГ) и устойчивых до 150 °С, а при более высоких температурах - претерпевающих обугливание [183] (Рисунок 2.9). В случае высших ПЭГ подобное комплексообразование, по-видимому, отсутствует, что подтверждается экспериментальными данными.

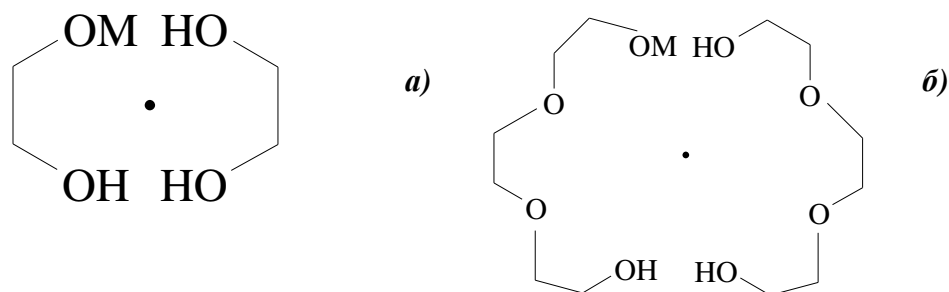
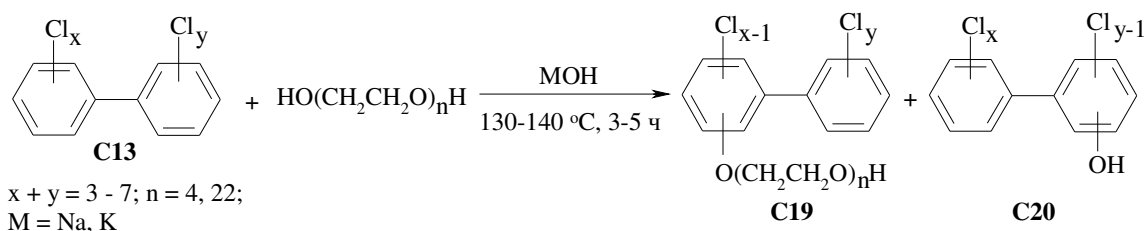


Рис. 2.9. Комплексы моноэтиленгликолятов щелочных металлов: *a* – на основе этиленгликоля, *б* – на основе диэтиленгликоля.

В настоящей работе на примере высших ПЭГ исследовано взаимодействие конгенов смеси «Совол» **C13** с избытками ПЭГ-4 ($M = 200$ а.е.м.) и ПЭГ-22 ($M = 1000$ а.е.м.) в присутствии щелочи (Схема 2.6) [184]. Применение ПЭГ в качестве реагента и растворителя предполагает облегчение нуклеофильного замещения атомов хлора на алкокси-группы за счет катализирующего действия ПЭГ, действующих как открыто-цепный аналог краун-эфиров [185].

СХЕМА 2.6.



Конверсия смеси **C13** в реакции с ПЭГ-4 составляет $\sim 70\%$, с ПЭГ-22 – $\sim 90\%$ (Таблица 2.13, [стр. 122, 123](#)). Основными продуктами реакции в обоих случаях являются (монополиэтиленгликолюкси)полихлорбифенилы **C19** и моногидроксиполихлорбифенилы **C20**. Хроматограмма продуктов взаимодействия «Совола» **C13** с ПЭГ-4 представлена на Рисунке 2.10.

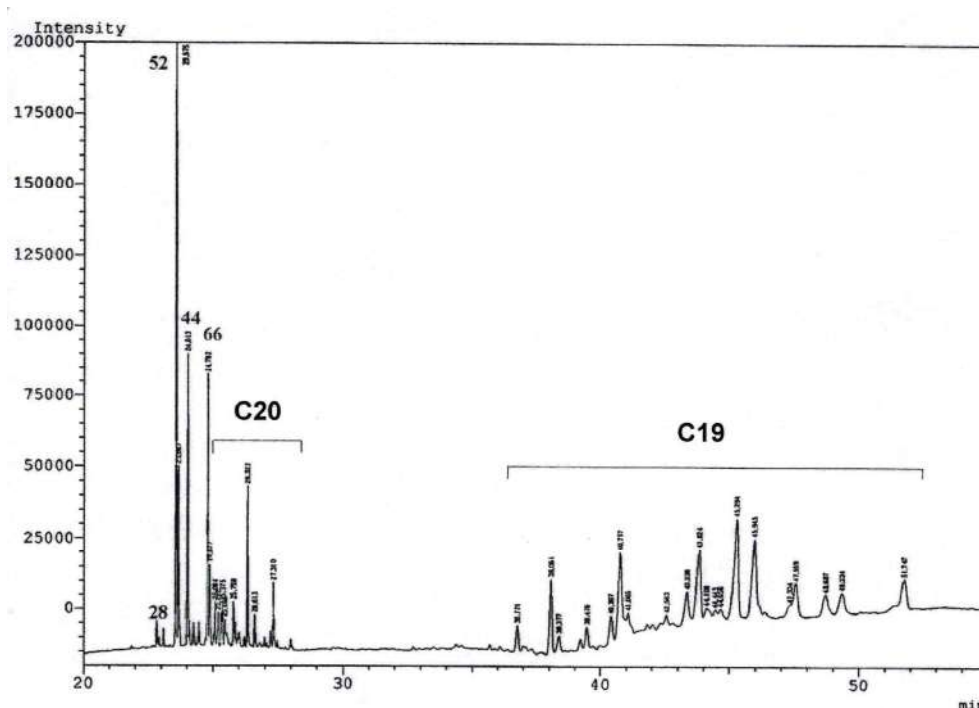


Рис. 2.10. Хроматограмма продуктов реакции смеси ПХБ **C13** с ПЭГ-4 (двузначными арабскими цифрами указаны непрореагировавшие конгенеры ПХБ).

По результатам ГХ-МС установлено, что гексахлорбифенилы смеси **C13** во взаимодействии с ПЭГ-4 дают только продукты **C20**, пентахлорбифенилы – соединения **C19** и **C20**, а тетрахлорбифенилы – только продукты **C19**. Соотношение продуктов **C19**:**C20** равно 3:2. Производные три- и гептахлорбифенилов смеси **C13** на хроматограммах не зарегистрированы. Не реагируют с ПЭГ-4 тетрахлорированные конгенеры смеси **C13** - ПХБ 52, ПХБ 49, ПХБ 47, ПХБ 44, ПХБ 66, пентахлорсодержащий конгенер ПХБ 95 и частично трихлорбифенил ПХБ 28 (Таблица 2.13, стр. 122, 123).

Производные **C19**, синтезированные из конгенов ПХБ смеси **C13** и ПЭГ-22, на хроматограммах не регистрируются из-за большого молекулярного веса и низкой летучести. Зарегистрированными являются тетра- и пентахлорбифенилолы **C20** и непрореагировавшие тетрахлорированные конгенеры смеси **C13** - ПХБ-52, ПХБ 49, ПХБ 47 и ПХБ 44 (Рисунок 2.11, Таблица 2.13, стр. 122, 123).

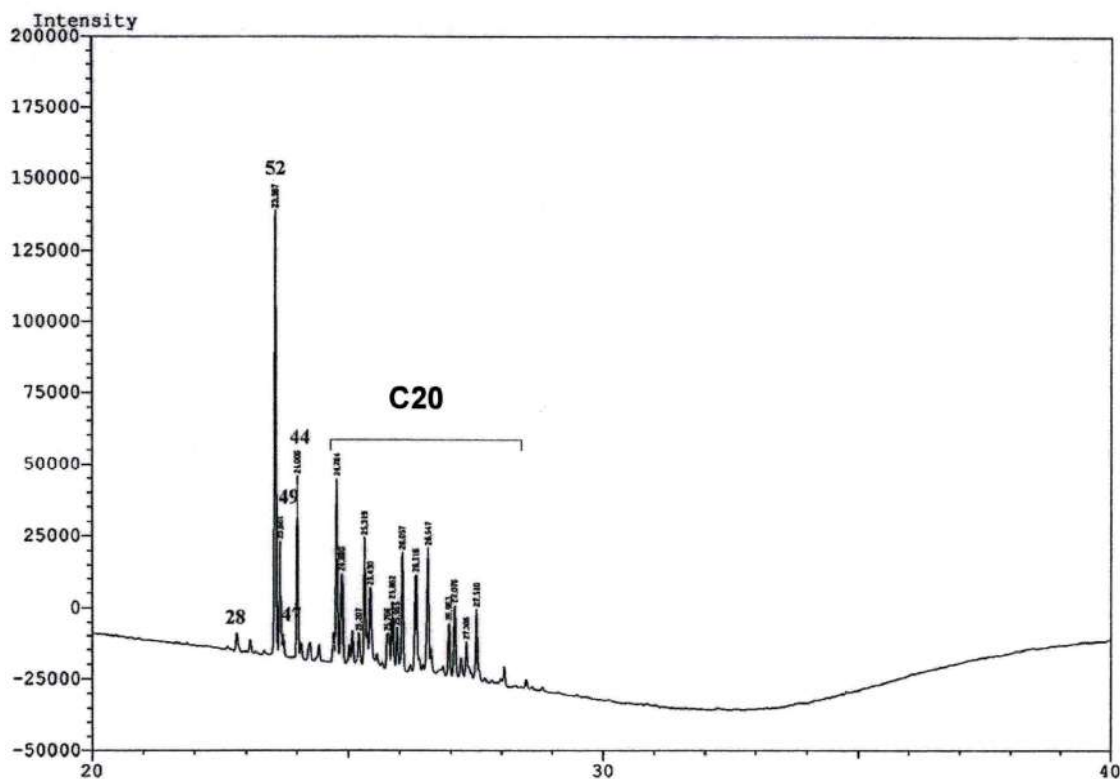


Рис. 2.11. Хроматограмма хлороформного экстракта результата реакции смеси ПХБ **C13** с ПЭГ-22.

По результатам проведенных экспериментов установлено, что с повышением молекулярной массы ПЭГ степень конверсии конгенов ПХБ возрастает. С одной стороны, увеличение длины цепи ПЭГ способствует снижению его жесткости как основания, с другой стороны, каталитические свойства ПЭГ-22 выше, чем в случае ПЭГ-4. Преобладание каталитического влияния ПЭГ-22 над его основными свойствами приводит к большей конверсии смеси **C13**, чем в случае ПЭГ-4. Отметим, что в реакциях S_N ароматически связанных атомов хлора в конгенерах ПХБ на полиэтиленгликологруппы конкурирующим процессом является также обмен атомов галогена на гидроксигруппу.

2.5.2. Реакция ПХБ с 2,2-диметил-1,3-пропандиолом (неопентилгликолем)

В продолжение исследований взаимодействий конгенов ПХБ с полиатомными спиртами изучено взаимодействие смеси «Совол» **C13** с 2,2-диметил-1,3-пропандиолом (неопентилгликолем, НПГ) [186,187].

Первоначально проведено взаимодействие смеси «Совол» **C13** с НПГ в присутствии NaOH в среде одноименного спирта и по результатам ГХ-ПИД установлено отсутствие какой-либо конверсии исходных соединений.

При проведении реакции между соединениями **C13** и НПГ в условиях, аналогичных взаимодействию «Совола» **C13** с MeONa (ДМСО, 150 °С, 11 ч) [160], установлена 100 %-ная конверсия технической смеси **C13**. Этот результат является первым примером исчерпывающей функционализации техногенных ПХБ под действием спирта в щелочной среде. Оптимальные температура и время данной реакции определены методом анализа проб, отобранных из реакционной массы через каждые 30 мин [186].

Для идентификации сложной смеси продуктов взаимодействия «Совола» **C13** с НПГ в присутствии NaOH проведен холостой опыт: изучена реакция НПГ со смесью ДМСО и NaOH при температуре 150 °С (2 ч). Исследование выделенной из реакционной массы фракции методом ГХ-ПИД и ГХ-МС с привлечением базы масс-спектров NIST05 показывает, что в условиях реакции НПГ подвергается диспропорционированию, образуя MeOH, *i*-BuOH и 2-метил-1,3-бутадиен.

В качестве модельного процесса также с целью облегчения идентификации продуктов взаимодействия «Совола» **C13** с НПГ в присутствии щелочи изучена реакция

смеси 1,2,3- и 1,2,4-трихлорбензолов **C21** (Рисунок 2.12), являющейся компонентом технической смеси ПХБ марки «Совтол-10» (~ 10 масс. %), в аналогичных условиях. Результирующая смесь производных **C22-C28**, образованных из трихлорбензолов **C21**, представлена на Схеме 2.7 и на Рисунке 2.13. Структуры всех полученных соединений установлены методом ГХ-МС. Из-за сходности направлений фрагментации изомеров в группах продуктов **C22-C28** в условиях ГХ-МС при регистрации масс-спектров указать точный индекс расположения атомов хлора и введенных функциональных групп в ароматическом ядре не представляется возможным.

Отметим, что основными продуктами взаимодействия смеси **C21** с НПГ являются (неопентилгликолокси)производные **C22,C23**, а гидроксипроизводные **C28** по количеству занимают второе место.

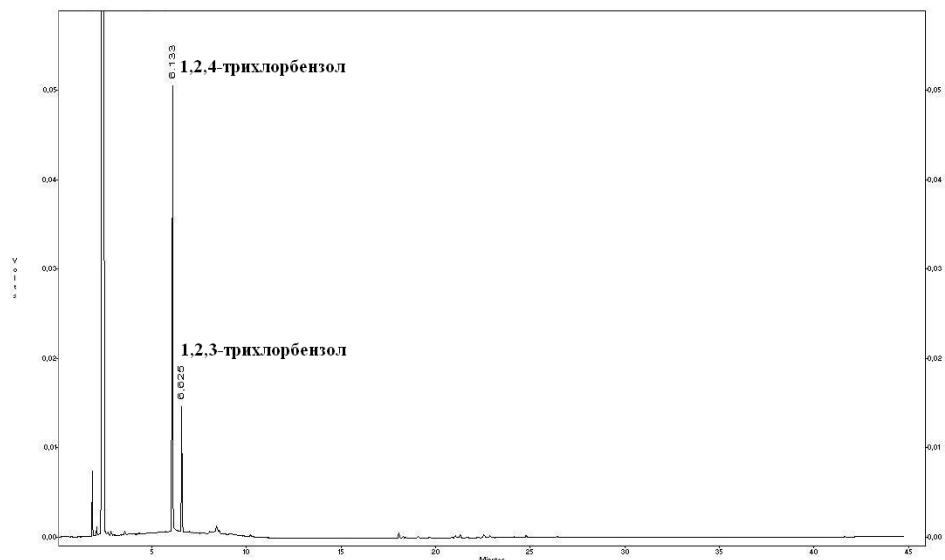
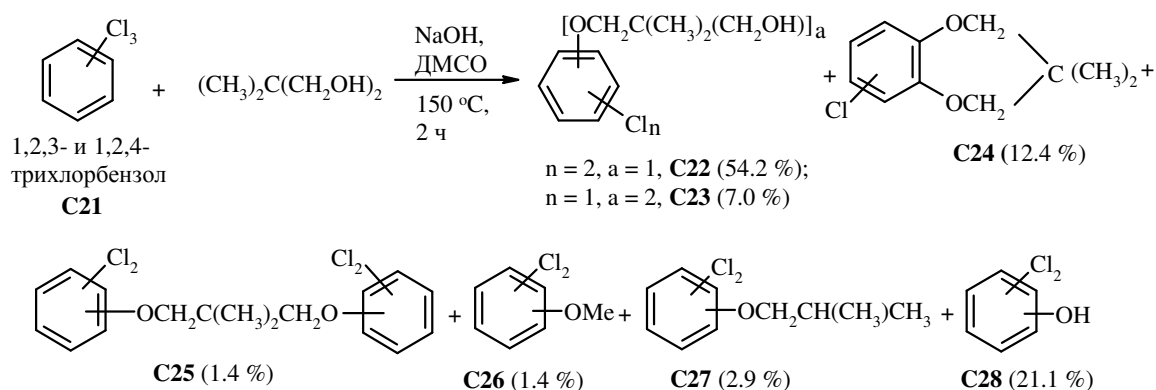


Рис. 2.12. Хроматограмма смеси 1,2,3- и 1,2,4-трихлорбензолов **C21**.

СХЕМА 2.7.



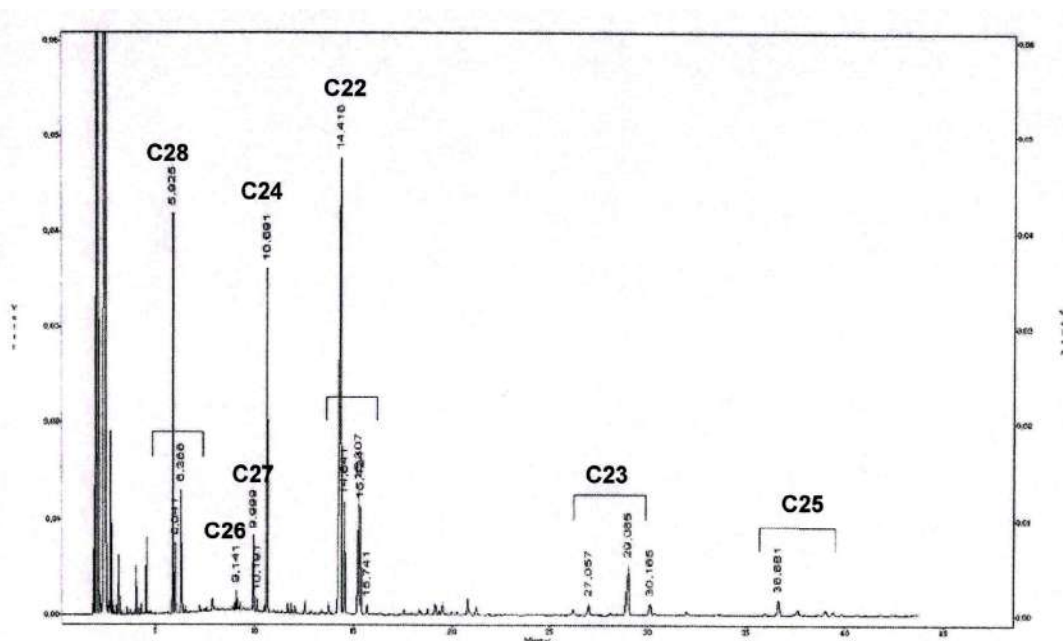


Рис. 2.13. Хроматограмма продуктов взаимодействия трихлорбензолов **C21** с НПГ и NaOH в среде ДМСО.

Опираясь на данные о реакционной способности трихлорбензолов **C21**, аналогично изучена смесь продуктов, полученная в результате взаимодействия смеси «Совол» **C13** с НПГ и NaOH в среде ДМСО, и установлено, что в условиях реакции конгенеры ПХБ претерпевают более глубокие превращения по сравнению с трихлорбензолами **C21** (Рисунки 2.14, 2.15, Схема 2.8). Анализ продуктов взаимодействия методами ГХ-ПИД и ГХ-МС показывает, что состав результирующих смесей сложен, число пиков на хроматограммах значительно увеличилось, а их относительная интенсивность заметно уменьшилась. В нескольких случаях наблюдается совместное элюирование соединений (Рисунок 2.15), в результате чего зарегистрированы масс-спектры смесей. Получено около 30 новых типов производных ПХБ, различающихся как количеством оставшихся атомов хлора, так и природой замещающей группы. Все конгенеры смеси «Совол» **C13** трансформировались в условиях реакции полностью.

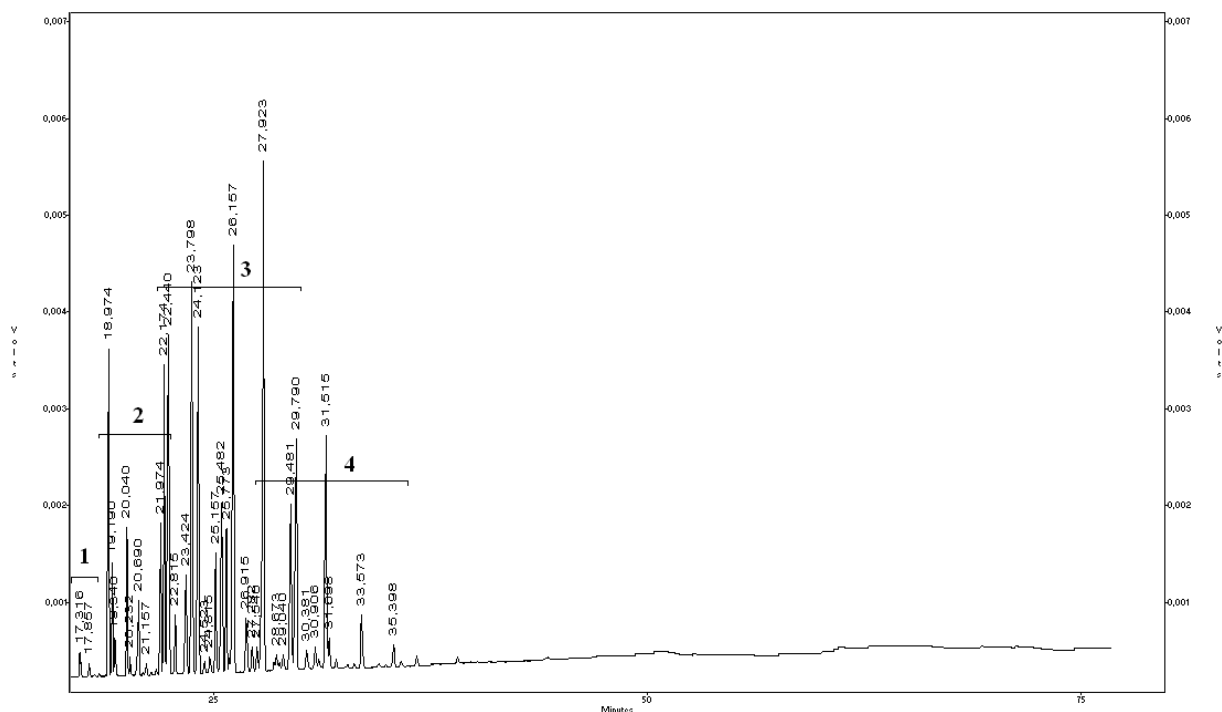


Рис. 2.14. Хроматограмма исходной смеси ПХБ C13: 1 - трихлорбифенилы, 2 – тетрахлорбифенилы, 3 – пентахлорбифенилы, 4 – гексахлорбифенилы.

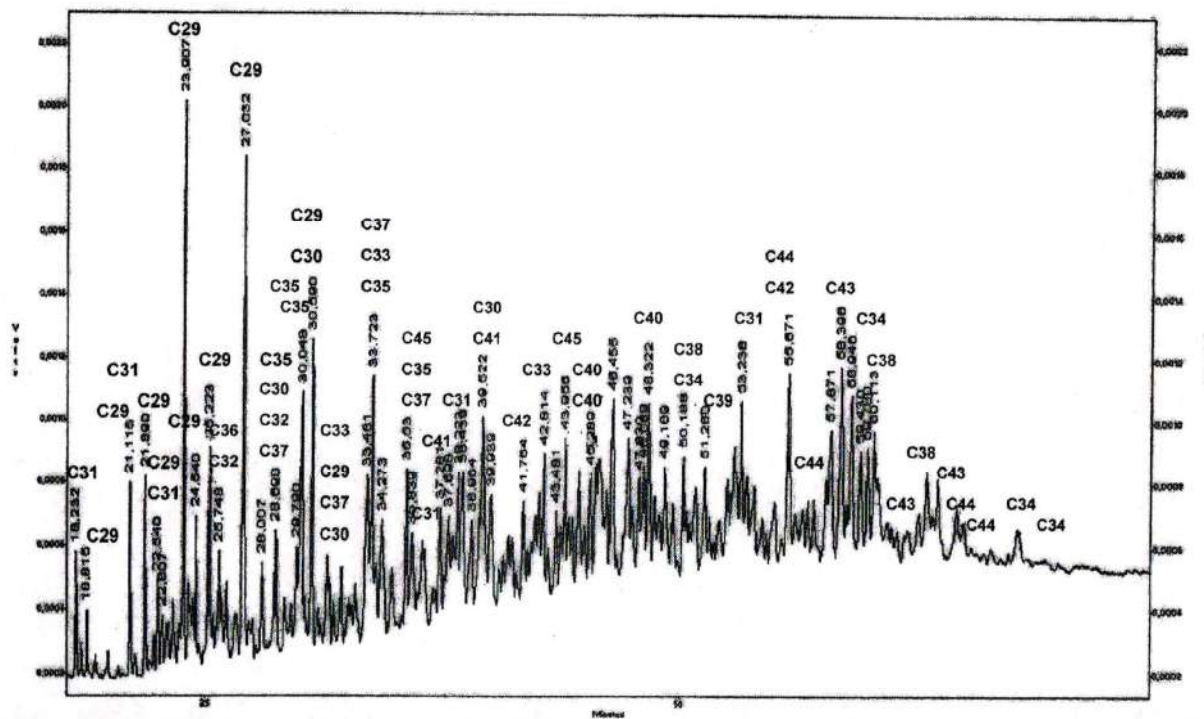
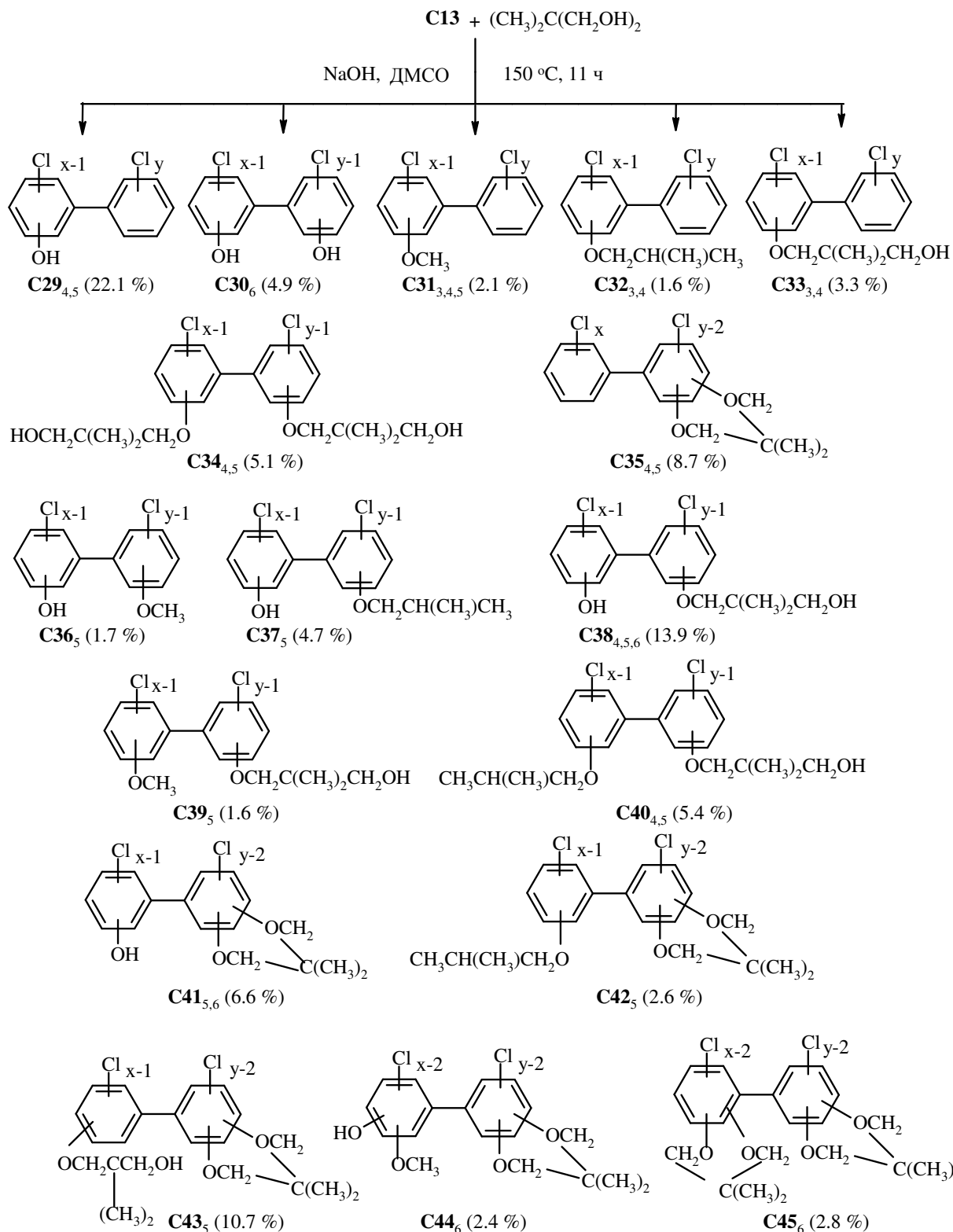


Рис. 2.15. Хроматограмма продуктов взаимодействия смеси конгенов ПХБ C13 с НПГ и NaOH в среде ДМСО.

CXEMA 2.8.^{c,†}



^c $x + y = 3 - 6$; [†] цифры, находящиеся в нижнем регистре номеров соединений, обозначают количества атомов хлора в конгенерах ПХБ, из которых образовался данный продукт.

Наибольшее содержание в смеси продуктов приходится на гидроксипроизводные ПХБ (56.3%). Около половины из них являются продуктами обмена атомов хлора только на гидроксигруппы **C29,C30** (27.0 %), другая часть (29.3 %) представляет собой производные смешанного типа с гидроксипроизводными заместителями **C36-C38,C41,C44**. В качестве алкоксипроизводных зарегистрированы соединения с метокси- **C31**, бутокси- **C32** и неопентилгликолюксигруппами **C33,C34**. В смеси продуктов обнаружены также соединения **C35** и **C45** как результаты замещения одной молекулой НПГ двух вицинальных атомов хлора в одном или двух ядрах ПХБ соответственно и др. Продукты, аналогичные соединениям **C25** (Схема 2.7, стр. 141) и полученные в результате взаимодействия трихлорбензолов **C21** с НПГ, после реакции смеси «Совол» **C13** с НПГ в результирующей смеси не зарегистрированы.

Трихлорбифенилы из смеси «Совол» **C13** в реакции с НПГ в присутствии NaOH дают производные только монозамещения, в том числе на основе продуктов диспропорционирования НПГ (MeOH и *i*-BuOH). Тетрахлорбифенилы из смеси «Совол» **C13** претерпевают как моно-, так и дизамещение. Пентахлорбифенилы из смеси «Совол» **C13** в условиях реакции трансформируются в продукты моно-, ди- и тризамещения, существенно снижая количество атомов хлора с учетом того, что в коммерческой смеси ПХБ «Совол» **C13** они составляют основное содержание (~ 50 %) [132,133]. Гексахлорбифенилы образуют продукты более глубокого замещения (от ди- до тетразамещенных). Установленный ряд активности конгенов ПХБ в реакциях нуклеофильного замещения совпадает с описанными ранее закономерностями [153-155,159-161].

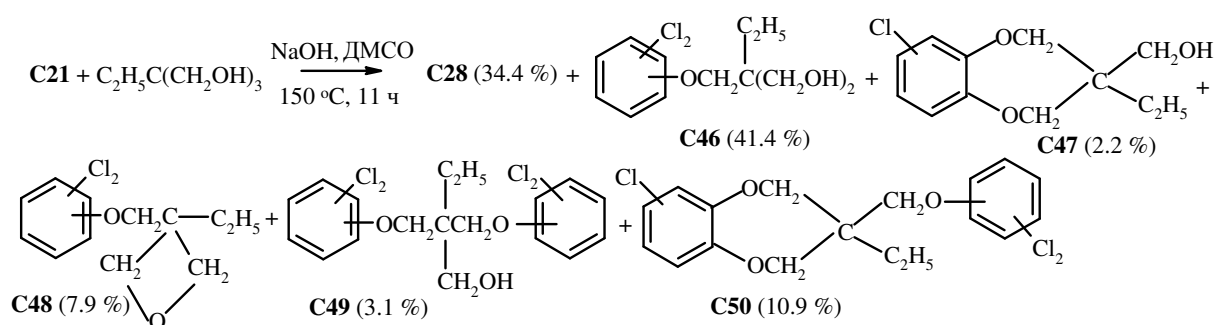
Для установления структуры полученных продуктов **C29-C45** изучены масс-спектры всех зарегистрированных соединений (Глава 6). В условиях ГХ-МС все соединения **C29-C45** дают пики молекулярных ионов с различной интенсивностью. Характер распада молекулярных ионов этих продуктов совпадает с фрагментацией молекулярных ионов аналогичных производных **C22-C28**, полученных из трихлорбензолов **C21**.

2.5.3. Реакция ПХБ с триметилпропаном

Триметилпропан (ТМП) относится к классу полиатомных спиртов и, как НПГ, не имеет в своей структуре β -водородных атомов. Аналогично реакциям с НПГ,

предварительно проведено модельное взаимодействие смеси трихлорбензолов **C21** с избытком ТМП в присутствии NaOH (Схема 2.9), конверсия составила 100 %. Основными продуктами взаимодействия смеси **C21** с ТМП являются гидроксипроизводные **C28**. Трихлорбензолы **C21** в процессе с ТМП проявляют высокую реакционную способность, образуя продукты моно- (**C46,C48,C49**) и дизамещения (**C47,C50**). Как и в случае взаимодействия трихлорбензолов **C21** с НПГ, метилольные группы ТМП также способствуют образованию больших количеств продуктов двойной конденсации (**C49,C50**) с компонентами **C21**.

СХЕМА 2.9.



Взаимодействие смеси «Совол» **C13** с ТМП осуществлено в аналогичных условиях (Схема 2.10). Часть три- и тетрахлорированных конгенов смеси ПХБ **C13** в реакционных условиях не подвергается химической трансформации, производные гептахлорбифенилов смеси **C13** в продуктах реакции не обнаружены (Рисунок 2.16). Конверсия исходных конгенов ПХБ **C13** в условиях реакции составляет около 80 % (Таблица 2.13, стр. 123).

Достоверную количественную оценку вклада соединений **C51-C55** осуществить не удалось, поскольку не все продукты реакции элюируются со слабополярной колонки хроматографа. На основании зарегистрированных продуктов **C51-C55** можно заключить, что никаких принципиальных различий во взаимодействиях соединений **C21** с ТМП и конгенов **C13** с ТМП нет. Основными продуктами взаимодействия смеси **C13** с ТМП являются гидроксипроизводные **C51**, смешанные гидроксипроизводные **C53**, продукты замещения одного атома хлора **C52** и двух вицинальных атомов хлора **C55**, а также продукт замещения одного атома хлора с последующей внутренней циклизацией фрагмента ТМП **C54**.

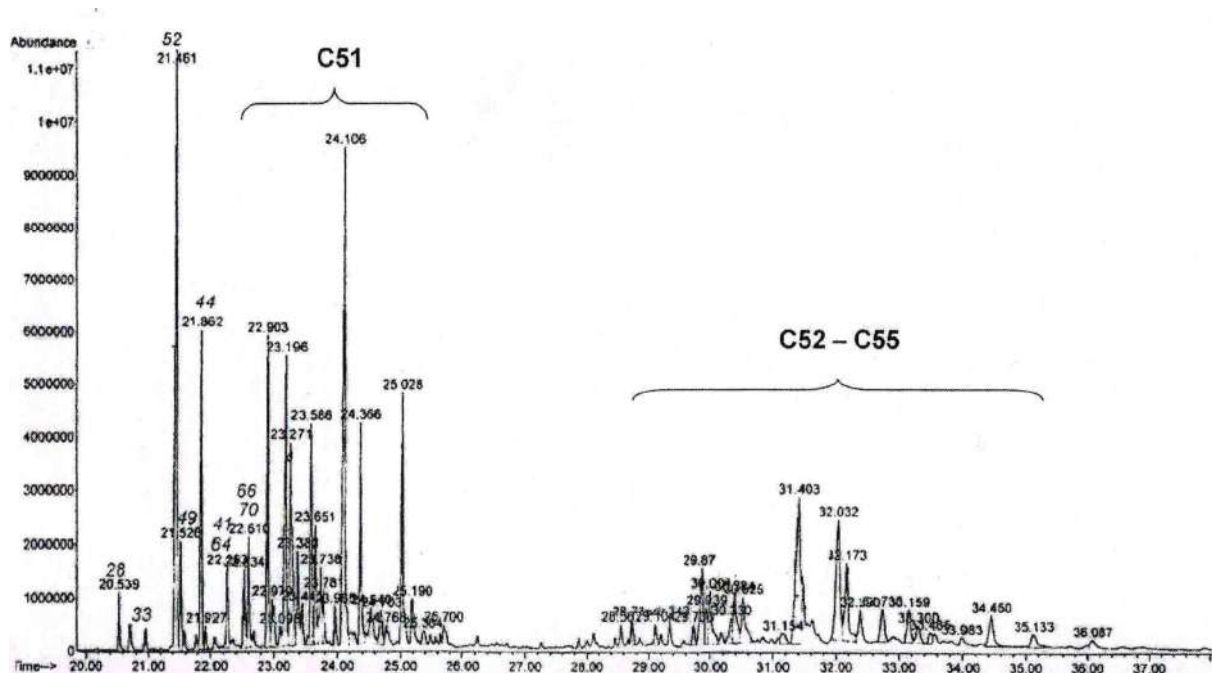
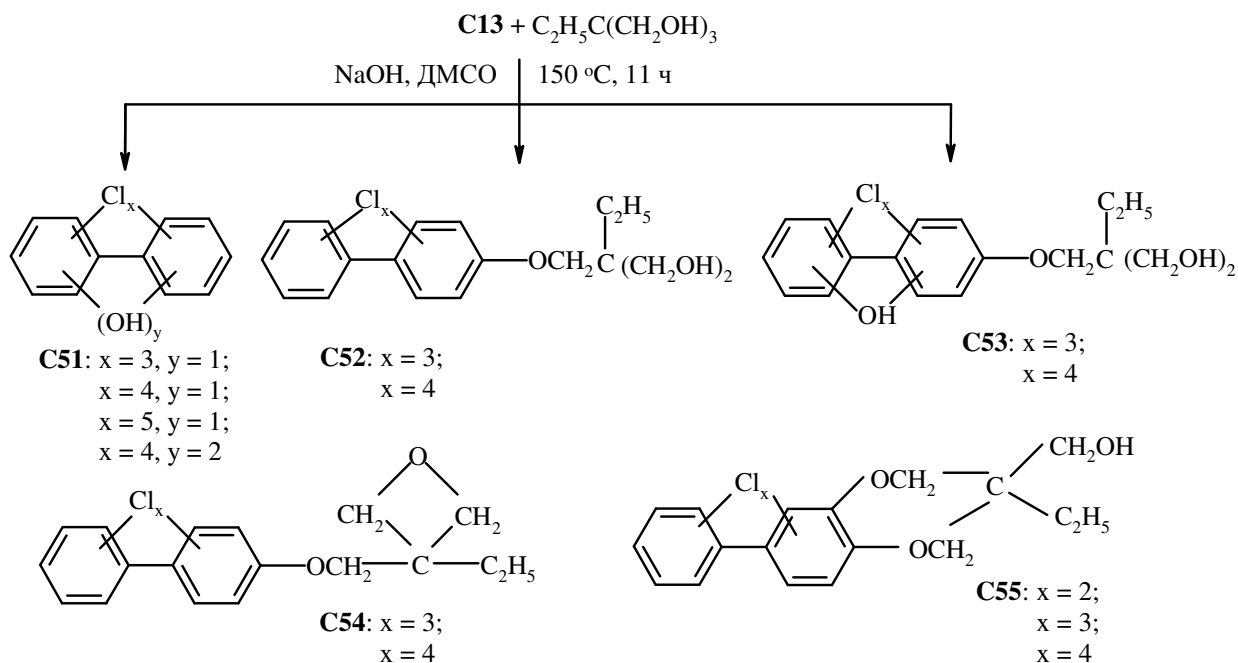


Рис. 2.16. Хромограмма продуктов взаимодействия смеси **C13** с ТМП и гидроксидом натрия в среде ДМСО (двухзначные арабские курсивные цифры обозначают номера непрореагировавших конгенов).

СХЕМА 2.10.



CCOC1C(CO)C(CO)C1OCC2=CC=C(Cl)C3=CC=CC=C23 **m/z 520**
CCOC1C(CO)C(CO)C1OCC2=CC=C(Cl)C3=CC=CC=C23 **m/z 554**

Рис. 2.18. Вероятные структуры соединений, образованных в результате взаимодействия смеси **C13** с ТМП (по данным ВЭЖХ-МСД).

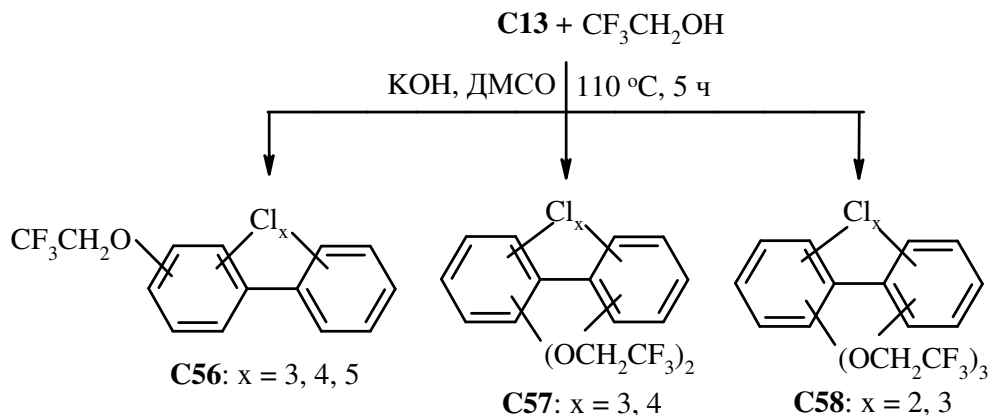
По результатам взаимодействия смеси **C13** с ТМП можно заключить, что в условиях реакции, кроме продуктов, аналогичных по строению соединениям, полученным в реакции с НПГ, наблюдается образование олигомеров.

2.6. Взаимодействия конгенов полихлорбифенилов с фторсодержащими спиртами в присутствии щелочи

Известно, что фторсодержащие производные при меньшей токсичности во многих случаях обладают лучшими практическими свойствами, чем их хлорсодержащие аналоги. Исследование взаимодействий конгенов ПХБ с фторсодержащими спиртами оправдано поиском прикладных приложений производных ПХБ, например, в области смазочных средств.

Наиболее доступными отечественными фторсодержащими спиртами являются 2,2,2-трифторэтанол (ТФЭ, $pK_a = 12.37$) и теломерные спирты общей формулы $H(CF_2)_nCH_2OH$ (где n – четное число). Взаимодействия фторсодержащих спиртов с конгенерами ПХБ **C13** проведены аналогично реакциям с другими спиртами. Наилучшие результаты получены при использовании ТФЭ при соотношении реагентов **C13** : ТФЭ : КОН = 1 : 5.5 : 5, конверсия соединений **C13** в условиях реакции составила 70 % (Схема 2.11, Рисунок 2.19). Отметим, что ни одного гидроксипроизводного в продуктах реакции не обнаружено.

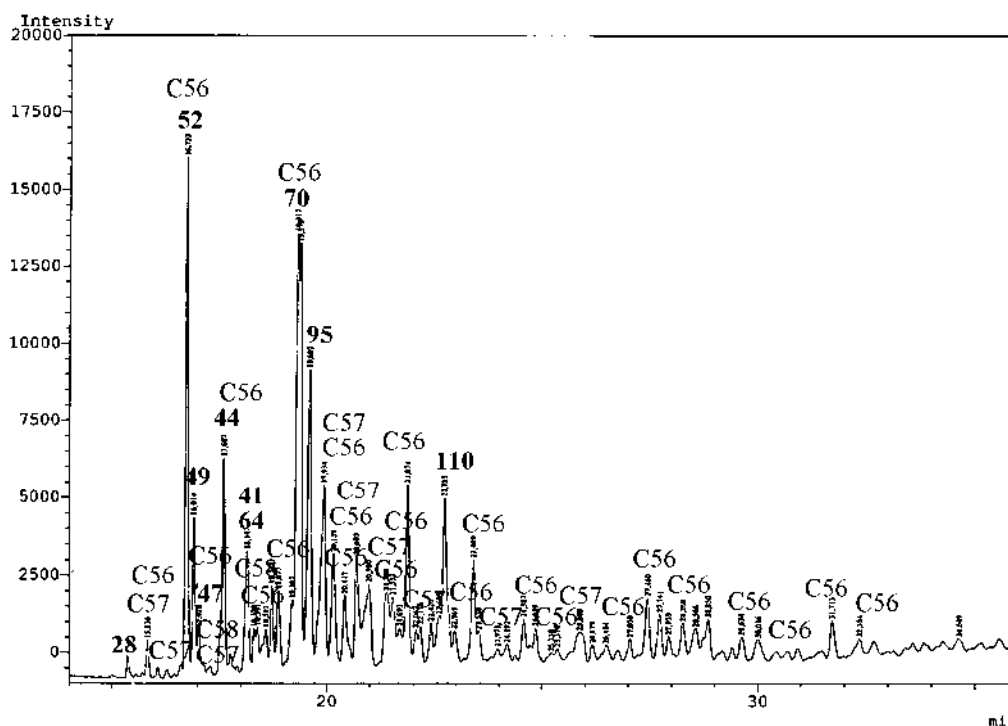
СХЕМА 2.11.



Данные по реакционной способности конгенов ПХБ согласуются с установленными закономерностями:

- гексахлорбифенилы смеси **C13** реагируют практически полностью и образуют моноалкокси- (**C56**, 35 %), диалкокси- (**C57**, 57 %) и триалкоксипроизводные (**C58**, 9 %);
- пентахлорбифенилы реагируют на 70 % и преимущественно дают моноалкокси- (**C56**, 63 %), диалкокси- (**C57**, 31 %) и триалкоксипроизводные (**C58**, 6 %);
- тетрахлорбифенилы реагируют на 30 % и образуют преимущественно моноалкоксипроизводные **C56**.

В выделенных продуктах обнаружены непрореагировавшие три-, тетра- и пентахлорбифенилы (ПХБ 28, ПХБ 33, ПХБ 52, ПХБ 49, ПХБ 47, ПХБ 44, ПХБ 41, ПХБ 64, ПХБ 66, ПХБ 95, ПХБ 70, ПХБ 110) (Таблица 2.13, стр. 123).



ПХБ на алкоксигруппу. Ни одного гидроксипроизводного в продуктах реакции не идентифицировано.

После взаимодействия смеси **C13** с теломерным спиртом формулы $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ в аналогичных условиях ни одного продукта реакции не обнаружено.

Согласно литературным данным, существование алкоголята на основе ТФЭ считается доказанным [188,189], подтверждений о существовании алкоголятов теломерных спиртов не найдено. Обладая более кислыми свойствами по сравнению с нефторированными аналогами [190], теломерные спирты даже при избытке щелочи не способствуют конверсии конгенов ПХБ в процессах по механизму S_N , и, по-видимому, реакция между хлорароматическими соединениями и фторсодержащими спиртами осуществляются по неэффективному типу *жесткая кислота – мягкое основание*.

Заключение к главе 2

По результатам этой главы можно заключить, что взаимодействия конгенов ПХБ в реакциях по S_N механизму осуществляются по типу *жесткая кислота – жесткое основание*. Химическая жесткость (η) конгенов увеличивается с увеличением количества атомов хлора в молекулах субстратов, что подтверждает более высокую реакционную способность высокохлорированных ПХБ по сравнению с низкохлорированными конгенерами в реакциях с нуклеофилами. Для каждого используемого в реакции нуклеофила необходим индивидуальный подход к прогнозированию реакционной способности конгенов ПХБ, так как следует учитывать изменение его жесткости. Направление реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ядре конгенов ПХБ контролируется зарядовым распределением, что обусловлено достаточно большой энергетической щелью (ΔE) между граничными орбиталями (НСМО и ВЗМО). Определяющим дескриптором для оценки направления первичной атаки стерически незатрудненного нуклеофила становится величина заряда (q) на атоме углерода, связанном с атомом хлора. Экспериментально наблюдаемая предпочтительность нуклеофильной атаки по более замещенным ароматическим циклам конгенов ПХБ объясняется возрастанием заряда на атоме углерода, а значит, и его электрофильности при переходе от низко- к высокохлорированным конгенерам.

Близость зарядов на хлорзамещенных атомах углерода конгенера объясняет отсутствие селективности в реакциях нуклеофильного замещения с участием ПХБ.

Результаты ТДМ, полученные для взаимодействий конгенеров ПХБ в реакциях по S_N механизму, плохо согласуются с экспериментальными данными: в условиях ТДМ преимущественно образуются продукты исчерпывающего замещения атомов хлора в ароматических субстратах, тогда как на практике ни один из таких продуктов не обнаружен.

При реализации нуклеофильного замещения атомов хлора в конгенерах ПХБ на алкоксигруппы конкурирующим процессом всегда является образование гидроксипроизводных. Исключение составляют взаимодействия конгенеров ПХБ с $MeONa$ и ТФЭ. Формирование гидроксипроизводных в результирующих смесях продуктов происходит позже, чем образование алкоксипроизводных. При повышении температуры процессов и снижении нуклеофильности спиртов гидроксипроизводные ПХБ становятся преимущественными продуктами. Следовательно, гидроксипроизводные являются термодинамически контролируемыми, а продукты прямого нуклеофильного обмена образуются в условиях кинетического контроля.

Примером полной конверсии реакций конгенеров ПХБ со спиртами в присутствии щелочи является взаимодействие с НПГ, в остальных случаях 100 %-ная конверсия ПХБ не достигается.

Поскольку реакции ПХБ, протекающие по механизму S_N , приводят к снижению количества атомов хлора в базовых структурах и сопровождаются образованием гидроксипроизводных, которые способствуют гидрофилизации всего комплекса продуктов, они имеют высокое значение как стадия предподготовки техногенных ПХБ к микробиологической деструкции.

ГЛАВА 3. ПОЛИХЛОРИРОВАННЫЕ БИФЕНИЛЫ В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Негативной стороной процессов, протекающих по механизму электрофильного замещения (S_E) с участием конгенов ПХБ, является сохранение в продуктах взаимодействия всех атомов хлора, а снижение содержания хлора как элемента связано лишь с увеличением молекулярных масс продуктов реакций. Тем не менее, данные процессы могут быть промежуточными для вовлечения производных ПХБ в последующие превращения, как это показано на примерах сульфирования технических ПХБ и последующего процесса образования солей сульфокислот под действием ТЭА [125-128] (стр. 71, 72). Однако эти работы являются патентами на изобретения, и проблемы реакционной способности индивидуальных конгенов ПХБ в них не обсуждаются. Традиционный для ароматических соединений процесс нитрования, протекающий по механизму S_E , для конгенов ПХБ ранее не изучался.

Среди нитропроизводных группы бифенила известны как моно- [83,191], так и динитробифенил [192]. Мононитропроизводные бифенила обычно получают не прямым нитрованием бифенила, а косвенными методами из моноподерных производных [191]. Известен также метод получения 4-нитробифенила (выход 84 %), синтезированного при обработке бифенила смесью нитрита натрия и кислоты брутто-формулы $CH_{0.35}O_{0.35}S_{0.14}$ при комнатной температуре [193]. Обработка бифенила стандартной нитрующей смесью, состоящей из азотной и серной кислот, приводит к получению 4,4'-динитробифенила [192] и побочного продукта – 3,5,4'-тринитро-4-гидробифенила [194]. Соединения более глубокого нитрования бифенила в результирующих продуктах не обнаружены.

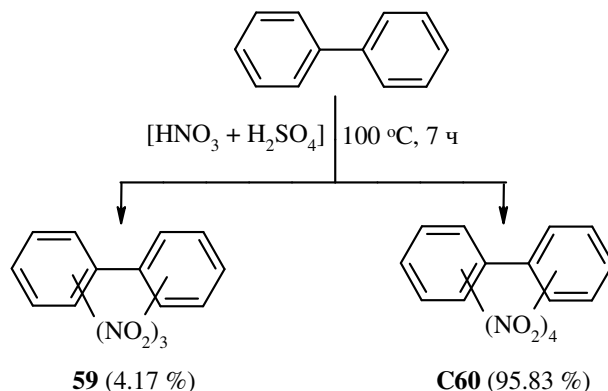
3.1. Нитрование конгенов полихлорбифенилов

В настоящей работе исследовано нитрование индивидуальных конгенов ПХБ, входящих в состав различных коммерческих смесей, а также реальных технических

смесей. Во всех случаях нитрование сопровождается 100 %-ной конверсией исходных соединений, а выходы нитропроизводных ПХБ являются количественными.

Для облегчения идентификации нитропроизводных ПХБ методом ГХ-МС первоначально выполнено нитрование бифенила и установлено, что основными продуктами в условиях реакции являются тринитробифенил **59** (1 изомер) и преимущественно тетранитропроизводные **C60** (4 изомера) (Схема 3.1).

СХЕМА 3.1.

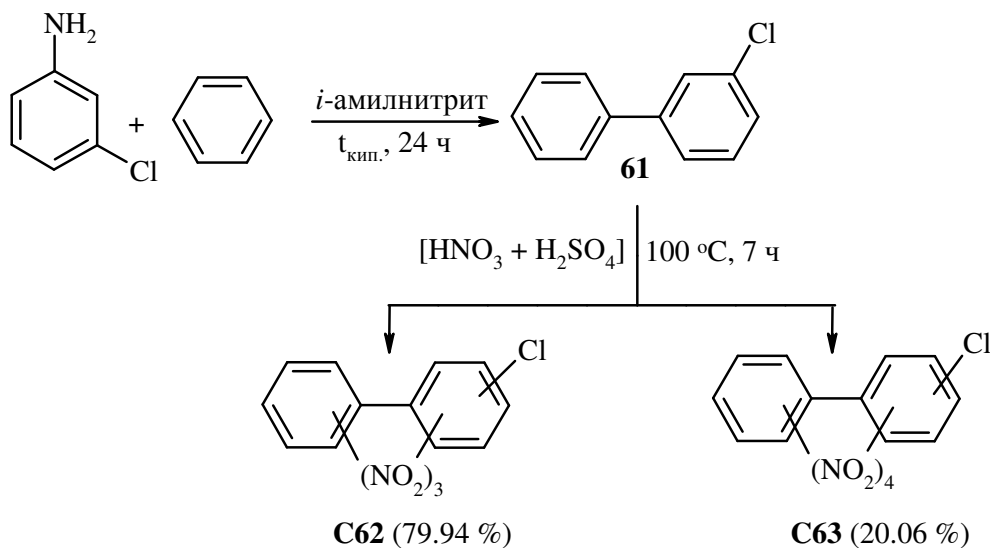


Трудно назвать условия нитрования бифенила жесткими, поскольку процесс проведен с использованием концентрированных кислот на кипящей водяной бане. Однако даже при таком исполнении процесса получены продукты более глубокого нитрования бифенила по сравнению с литературными данными [192,194], о чем свидетельствуют соответствующие пики молекулярных ионов с m/z равными 289 и 334 для соединений **59** и **C60** соответственно.

Отметим, что характерной особенностью масс-спектров всех нитропроизводных, синтезированных в настоящей работе, является наличие интенсивных пиков молекулярных ионов (Глава 6). Установить индексы нитрогрупп в бифенильной структуре на основании масс-спектров невозможно.

Введение одного атома хлора в структуру бифенила существенным образом влияет на процесс нитрования монохлорированных конгенов. Так, синтезированный в условиях реакции Гомберга-Бахмана-Хея [130] из 3-хлоранилина и бензола 3-хлорбифенил (ПХБ 2) **61** в процессе нитрования образует преимущественно три- **C62** (8 изомеров) и в меньшем количестве тетранитрохлорбифенилы **C63** (2 изомера) (Схема 3.2).

СХЕМА 3.2.



Влияние стерических факторов проявляется и в случае дихлорбифенилов в зависимости от расположения атомов хлора в ароматических циклах. В случае расположения атомов хлора в разных циклах бифенильной структуры продуктами нитрования дихлорбифенилов **C64** (ПХБ 8, ПХБ 13, ПХБ 15) преимущественно являются динитропроизводные **C65** (8 изомеров) (Схема 3.3), а в случае расположения двух атомов хлора в одном ароматическом цикле преобладающими продуктами нитрования 3,4-дихлорбифенила (ПХБ 12) **67** являются тринитродихлорбифенилы **C69** (5 изомеров) (Схема 3.4). Тетранитродихлорпроизводные в обоих случаях не обнаружены.

СХЕМА 3.3.

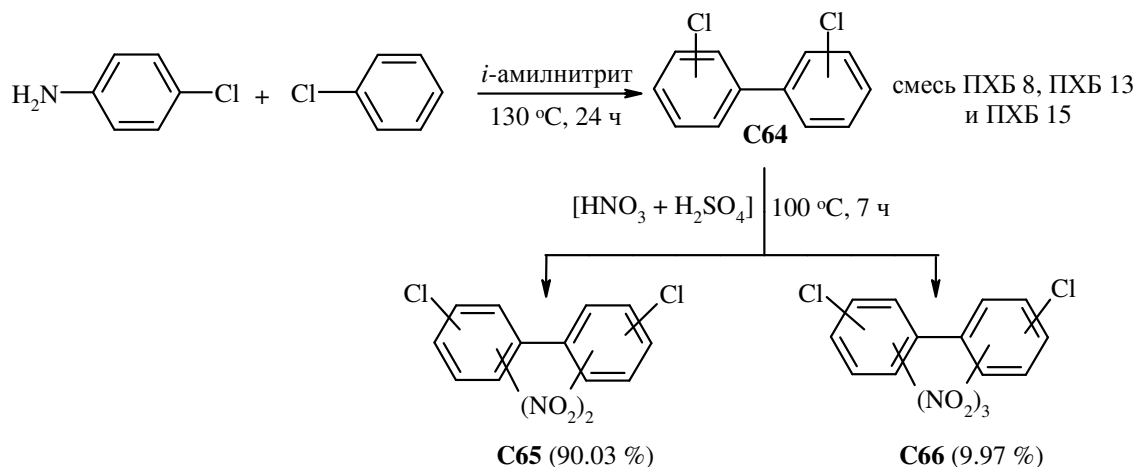
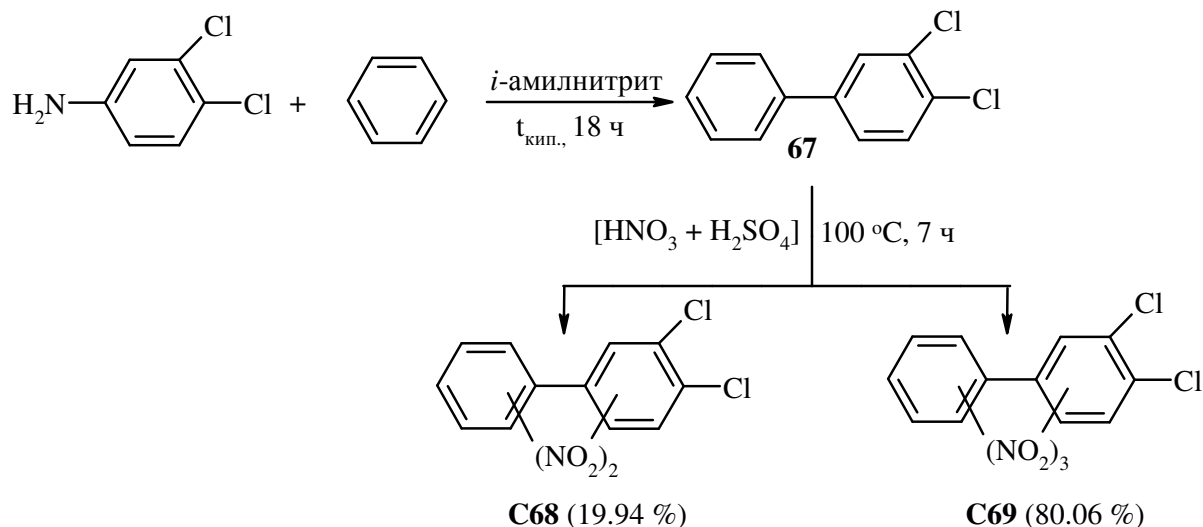


СХЕМА 3.4.



При расположении атомов хлора в одном из ароматических циклов трихлорбифенилов ПХБ 29 **70** и ПХБ 30 **73** в обоих случаях преобладающими продуктами их нитрования в аналогичных условиях являются динитротрихлорбифенилы **C71** и **C74** соответственно (Таблица 3.1). При нитровании смеси тетрахлорбифенилов **C76**, которые имеют три атома хлора в одном кольце и один атом хлора в другом, зафиксирован аналогичный результат (Таблица 3.1).

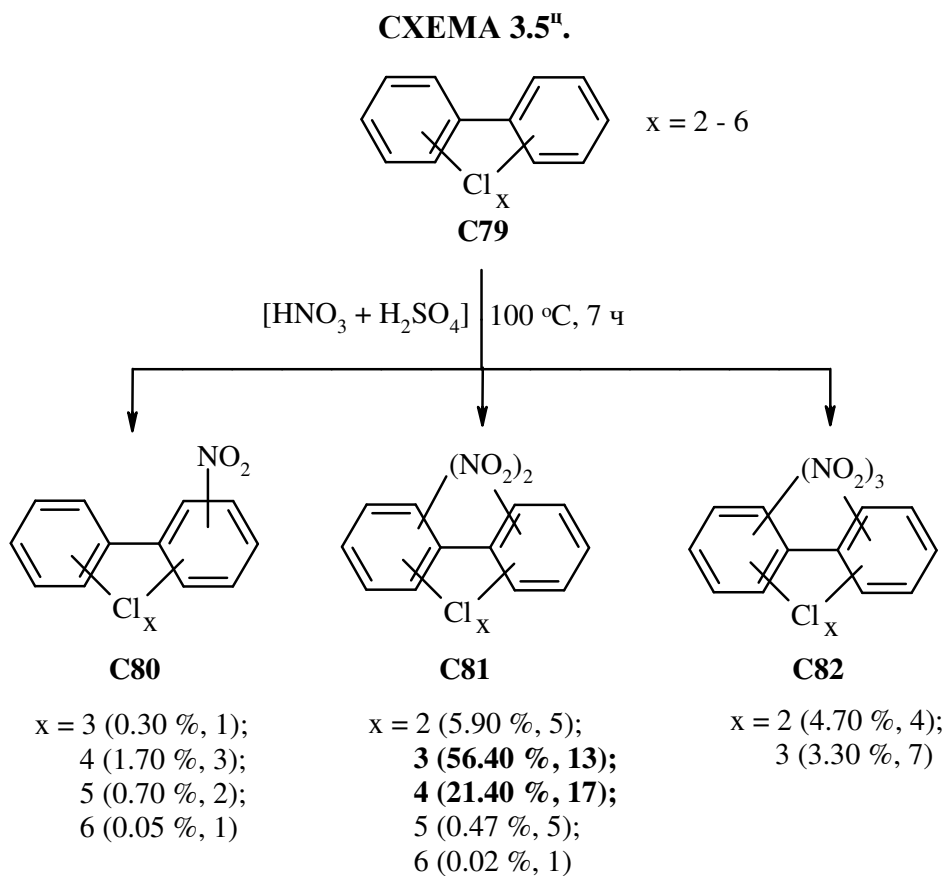
Таблица 3.1. Результаты нитрования некоторых конгенов ПХБ.

№ № п./п.	Конгенер или смесь	Результаты нитрования	
		динитропроизводные, % (кол-во изомеров)	тринитропроизводные, % (кол-во изомеров)
1.	ПХБ 29 ^у (2,4,5-трихлорбифенил) 70	77.46 (6), C71	22.54 (3), C72
2.	ПХБ 30 ^ф (2,4,6-трихлорбифенил) 73	98.78 (3), C74	1.22 (3), C75
3.	Смесь ^х ПХБ 50 (2,4,6,2'-тетрахлорбифенил), ПХБ 69 (2,4,6,3'-тетрахлорбифенил) и ПХБ 75 (2,4,6,4'-тетрахлорбифенил) C76	97.58 (6), C77	2.42 (4), C78

^у конгенер синтезирован по реакции Гомберга-Бахмана-Хея из 2,4,5-трихлоранилина и бензола; ^ф конгенер синтезирован аналогично из 2,4,6-трихлоранилина и бензола; ^х смесь синтезирована аналогично из 2,4,6-трихлоранилина и хлорбензола.

По результатам нитрования конгенов ПХБ можно заключить, что с увеличением количества атомов хлора в структуре бифенила доля продуктов более глубокого нитрования (три- и тетранитропроизводных) существенно снижается.

При нитровании коммерческой смеси «Трихлорбифенил» **C79** (аналог зарубежного продукта «Арохлор 1242» [162]; Таблица 1.2, стр. 79), в состав которой входят ди-, три-, тетра-, пента- и гексахлорбифенилы, в аналогичных условиях также установлена полная конверсия исходного продукта (Схема 3.5). По результатам ГХ-МС зафиксировано преобладание в продуктах нитрования динитропроизводных **C81** на основе три- и тетрахлорбифенилов. В то же время тринитропроизводные **C82**, образованные из ди- и трихлорбифенилов смеси **C79**, зарегистрированы в сравнительно малых количествах. Зарегистрированный результат нитрования «Трихлорбифенила» **C79** соответствует тем закономерностям, которые обнаружены при исследовании нитропроизводных на основе ди- **C64,67**, три- **70,73** и тетрахлорбифенилов **C76**.



^и на Схеме 3.5 в скобках после выхода указано количество изомеров

Нитрование смеси конгенов ПХБ «Совол» **C13** осуществлено нитрующей смесью [195,196] в условиях контроля реакцией Яновского [194,197,198] (Схема 3.6). Нитропроизводные на основе три- и гептахлорбифенилов из смеси **C13** в реакционной массе не обнаружены и на Схеме 3.6 не учтены, конверсия смеси **C13** составила 100 %. Хроматограмма продуктов нитрования **C83** представлена на Рисунке 3.1.

СХЕМА 3.6.

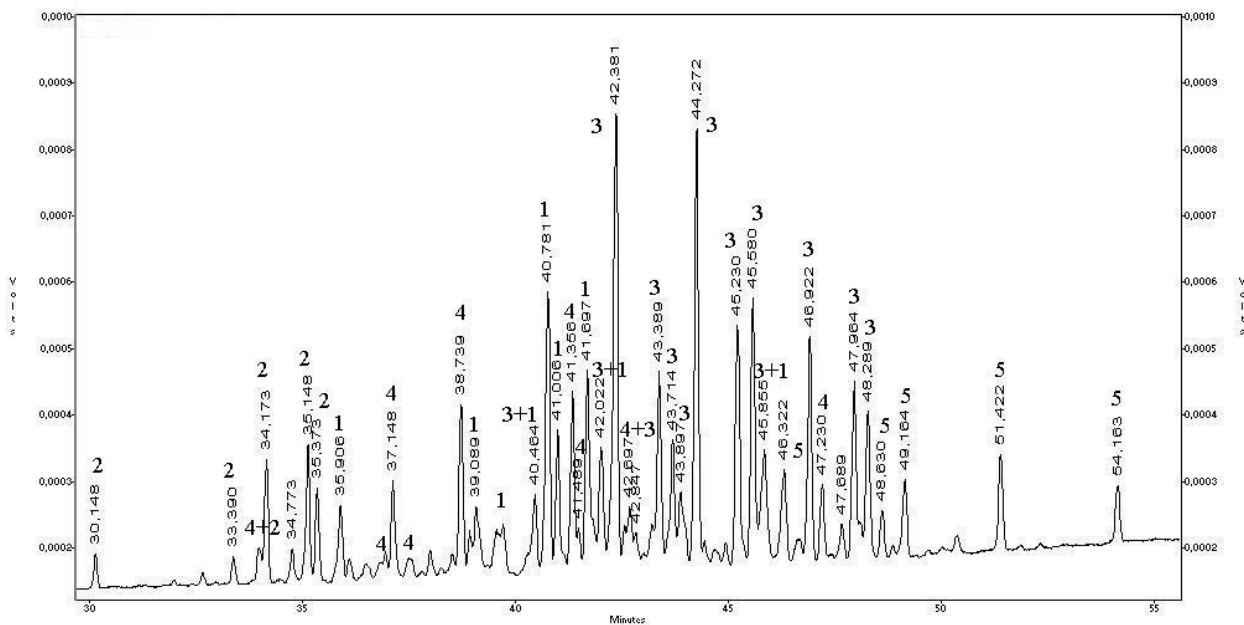
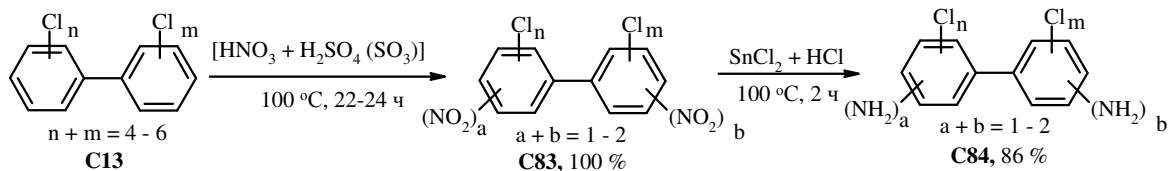


Рисунок 3.1. Хроматограмма нитропроизводных **C83**: 1 - динитротетрахлорбифенилы ($\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_4(\text{NO}_2)_2$); 2 - моонитропентахлорбифенилы ($\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_5\text{NO}_2$); 3 - динитропентахлорбифенилы ($\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Cl}_5(\text{NO}_2)_2$); 4 - моонитрогексахлорбифенилы ($\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Cl}_6\text{NO}_2$); 5 - динитрогексахлорбифенилы ($\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Cl}_6(\text{NO}_2)_2$).

По результатам ГХ-МС анализа соединений **C83** установлено:

- одиннадцать изомерных тетрахлорбифенилов, входящих в смесь **C13**, в реакции нитрования дают только динитропроизводные (16 %, не менее девяти соединений);

- тринадцать изомерных пентахлорбифенилов из смеси **C13** после реакции преобразуются в моно- (9 %, не менее шести соединений) и динитропроизводные (51 %, не менее тринадцати соединений);
- шесть конгенов гексахлорбифенилов в реакции нитрования трансформируются в моно- (12 %, не менее девяти соединений) и динитропроизводные (7 %, не менее пяти соединений).

На первый взгляд, выводы по результатам реакции нитрования смеси **C13** очень просты. Предположим, что решающим фактором, влияющим на итог всего процесса, является стерический фактор, с помощью которого легко можно объяснить направление атаки катиона нитрония (NO_2^+) по атому углерода, связанному с атомом водорода. При этом необходимо учесть, что атомы хлора в реакциях по механизму S_E являются ориентантами в *орто*- и *пара*-положения [199], и атака электрофила предпочтительно будет осуществляться по атому углерода с наибольшим отрицательным значением q .

Однако согласно расчетным данным (алгоритм расчета представлен в разделе 2.1, стр. 82, 83), среди конгенов смеси **C13** существуют такие, которые не имеют ни одного отрицательного значения q на атомах углерода (ПХБ 52, ПХБ 91, ПХБ 92, ПХБ 95, ПХБ 101, ПХБ 128, ПХБ 132, ПХБ 138, ПХБ 149, ПХБ 153) (Таблица 3.2). Необходимо также учесть, что в отличие от реакций, протекающих по механизму S_N , когда первичным центром атаки нуклеофила является атом углерода в наиболее замещенном кольце, процессы, протекающие по механизму S_E , в первую очередь, будут затрагивать наименее замещенное кольцо, обладающее избытком электронной плотности. Означает ли это, что, например, гексахлорированный конгенер ПХБ 156 (2,3,4,5,3',4'-гексахлорбифенил) в реакции нитрования дает динитропроизводные лишь по одному из наименее замещенных ароматических циклов? Ответ неоднозначный, поскольку рассчитанные нами ϕ для конгенов смеси «Совол» далеки от 0 град. (Таблица 3.2), все структуры являются непланарными, что способствует повышению реакционной способности, в том числе, в реакциях по механизму S_E . Такие конгенеры как ПХБ 56, ПХБ 60, ПХБ 66, ПХБ 70, ПХБ 74, ПХБ 118, ПХБ 105 и ПХБ 156 имеют относительно малые значения ϕ , но в реакции нитрования они подверглись исчерпывающей конверсии.

Если принять за основу теорию Пирсона и обосновать реакцию нитрования по принципу *жесткая кислота* (NO_2^+) – *жесткое основание* (ПХБ), тогда остается в

стороне факт о том, что тетрахлорированные бифенилы в реакции нитрования не образуют моонитропроизводных, хотя некоторые из них имеют значения η , сопоставимые со значениями η для некоторых пента- и гексахлорбифенилов из смеси **C13**. Переквалифицировать реакцию нитрования конгенеров ПХБ во взаимодействие по принципу *мягкая кислота* (NO_2^+) – *мягкое основание* (ПХБ) тоже было бы не верным, поскольку NO_2^+ не является мягкой кислотой.

Учитывая, что лимитирующей стадией в реакциях по механизму S_E для ароматических соединений является образование соответствующих σ -комплексов [200-202], наиболее правильным было бы рассчитать параметры для них ($E_{\text{ВЗМО}}$, $E_{\text{НСМО}}$, индексы Фукуи, энергию образования и распада, ϕ , q и др.). С другой стороны, нужно предвидеть, что такие квантово-химические расчеты будут очень сложными с большими затратами машинного времени, поскольку ПХБ являются полиароматическими структурами, и необходимо учитывать образование σ -комплексов по обоим ароматическим циклам.

На сегодняшний момент опубликовано немало исследований, посвященных квантово-химическим расчетам моноароматических галогенсодержащих нитропроизводных [199,203-205]. Эти данные практически невозможно адаптировать к конгенерам ПХБ из-за их полиароматичности, и одно из ароматических колец нельзя рассматривать как обычный заместитель или ориентант определенного рода. Так, например, в реакции нитрования незамещенного бифенила образуются 2- и 4-нитробифенилы [206]. Фактически второй незамещенный фенильный заместитель в бифениле имеет функции *орто*- и *пара*-ориентанта, что не является аксиомой для ПХБ. По-видимому, в рамках DFT теории необходимо разработать и сформулировать особые подходы по отношению к сложным молекулам ПХБ, что позволит успешно применить расчетные данные для объяснения реакционной способности конгенеров ПХБ в процессах, протекающих по механизму S_E .

Можно заключить, что достоверные дескрипторы для оценки реакционной способности конгенеров ПХБ в реакциях по S_E механизму пока не установлены. Предположительно, первичная атака электрофила должна осуществляться по наименее замещенному ароматическому циклу в ПХБ, в котором находятся наиболее электронодонорные атомы углерода.

Таблица 3.2. Значения q на атомах углерода, не связанных с атомами хлора, и ϕ для конгенов ПХБ смеси «Совол» С13.

№ конге- нера	Величина q , единицы заряда электрона										ϕ / лит. данные [136], °
	2	3	4	5	6	2'	3'	4'	5'	6'	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Трихлорбифенилы											
ПХБ 22	-	-	0.009	- 0.013	- 0.018	- 0.007	0.004	-	0.002	- 0.018	58.4 / 59.4
ПХБ 28	-	0.023	-	0	- 0.013	- 0.020	- 0.001	-	0	- 0.010	55.4 / 56.4
ПХБ 33	0.006	-	-	0.011	- 0.005	-	0.003	- 0.012	- 0.020	- 0.021	52.2 / 56.4
Тетрахлорбифенилы											
ПХБ 44	-	-	0.010	- 0.011	- 0.011	-	0.013	0.011	-	0.012	83.9 / 82.9
ПХБ 49	-	0.025	-	0.002	- 0.008	-	0.025	0.008	-	0.006	78.2 / 81.3
ПХБ 52	-	0.014	0.011	-	0.011	-	0.014	0.011	-	0.011	87.3 / 81.3
ПХБ 47	-	0.029	-	0.006	- 0.001	-	0.029	-	0.006	- 0.001	70.6 / 83.0
ПХБ 56	-	-	0.010	- 0.012	- 0.017	0.007	-	-	0.011	- 0.004	58.5 / 59.3
ПХБ 66	-	0.030	-	0.005	- 0.011	0.017	-	-	0.010	- 0.016	52.5 / 55.7
ПХБ 70	-	0.014	0.010	-	0.006	0.018	-	-	0.011	- 0.015	52.5 / 55.7
ПХБ 41	-	-	-	0.013	- 0.003	-	0.003	- 0.015	- 0.020	- 0.015	88.0 / 82.9

Продолжение Таблицы 3.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ПХБ 60	-	-	-	0.012	- 0.009	- 0.007	0.004	-	0.003	- 0.018	58.7 / 59.3
ПХБ 64	-	-	0.014	0.010	-	- 0.008	0.001	-	0.001	- 0.008	88.6 / 88.8
ПХБ 74	-	0.037	-	-	0.013	- 0.008	0.005	-	0.003	- 0.019	51.8 / 55.7
Пентахлорбифенилы											
Группа I											
ПХБ 84	-	-	0.019	0.016	-	-	-	0.011	- 0.009	- 0.003	91.9 / 91.1
ПХБ 91	-	-	0.019	0.016	-	-	0.032	-	0.008	0.004	89.5 / 91.0
ПХБ 95	-	-	0.019	0.016	-	-	0.015	0.012	-	0.020	89.5 / 91.0
ПХБ 110	-	-	0.015	0.010	-	0.015	-	-	0.009	- 0.005	88.4 / 89.5
Группа II											
ПХБ 97	-	0.038	-	-	0.019	-	-	0.011	- 0.010	- 0.012	82.6 / 83.0
ПХБ 99	-	0.037	-	-	0.023	-	0.030	-	0.007	- 0.001	72.6 / 81.0
ПХБ 101	-	0.032	-	-	0.015	-	0.010	0.008	-	0.007	77.2 / 81.0
ПХБ 118	-	0.034	-	-	0.011	0.014	-	-	0.008	- 0.017	52.1 / 55.1
Группа III											
ПХБ 82	-	-	-	0.014	- 0.002	-	-	0.010	- 0.011	- 0.011	92.4 / 86.5
ПХБ 85	-	-	-	0.014	- 0.004	-	0.030	-	0.006	- 0.005	86.2 / 83.0
ПХБ 87	-	-	-	0.014	- 0.003	-	0.014	0.011	-	0.012	85.0 / 83.0

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ПХБ 105	-	-	-	0.013	- 0.009	0.018	-	-	0.010	- 0.015	55.6 / 59.4
ПХБ 92	-	-	0.037	-	0.015	-	0.014	0.012	-	0.012	84.6 / 83.0
Гексахлорбифенилы											
Группа IV											
ПХБ 128	-	-	-	0.015	0	-	-	-	0.015	0	83.2 / 89.4
ПХБ 132	-	-	-	0.017	0.006	-	-	0.019	0.016	-	91.1 / 90.9
ПХБ 138	-	-	-	0.015	0	-	0.099	-	-	0	84.3 / 83.1
Группа V											
ПХБ 149	-	-	0.020	0.017	-	-	0.040	-	-	0.028	89.4 / 90.8
ПХБ 153	-	0.038	-	-	0.021	-	0.038	-	-	0.021	88.6 / 81.1
ПХБ 156	-	-	-	-	0.017	0.007	-	-	0.013	- 0.003	59.0 / 59.2

3.2. Восстановление нитропроизводных полихлорбифенилов

Известные из литературы сульфопроизводные технических ПХБ далее подвергались обработке ТЭА с целью получения солевых продуктов, которые полностью растворялись в воде, были негорючими, нелетучими и малотоксичными, что способствовало их применению в качестве пропитки для железнодорожных шпал [125,126]. Однако это практическое приложение производных ПХБ осталось невостребованным, а экспертная оценка пригодности составов, приготовленных на основании изобретений [125,126], до сих пор отсутствует.

Учитывая крупномасштабность техногенных ПХБ, которые необходимо обезвредить, нами исследована реакция восстановления нитропроизводных **C83** (Схема 3.6, стр. 158) с целью получения аминопроизводных, которые, возможно, будут пригодными для синтеза красителей или получения продуктов поликонденсации (ВМС).

Подбор системы восстановления нитрогрупп в производных **C83** осуществлен с учетом наиболее распространенных промышленных способов [207]. Для восстановления продуктов **C83** использованы: Zn (в щелочной и кислой средах), Fe в виде чугуновой стружки (3 % углерода) и смесь $[\text{SnCl}_2 + \text{HCl}]$. Наиболее эффективным оказался последний реагент, конверсия смеси **C83** составила 100 %, выход аминопроизводных **C84** – 86 % (Схема 3.6, Рисунок 3.2).

Установлено, что нитропентахлорбифенилы из смеси **C83** дают аминопентахлорбифенилы ($\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_5\text{NH}_2$) (14 %), нитрогексахлорбифенилы – аминогексахлорбифенилы ($\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Cl}_6\text{NH}_2$) (12 %), динитротетрахлорбифенилы – диаминотетрахлорбифенилы ($\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_2$) (12 %), динитропентахлорбифенилы – диаминопентахлорбифенилы ($\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Cl}_5(\text{NH}_2)_2$) (55 %), динитрогексахлорбифенилы – диаминогексахлорбифенилы ($\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Cl}_6(\text{NH}_2)_2$) (5 %). Преимущественную долю в исследуемой смеси **C84** составляют диаминопентахлорбифенилы.

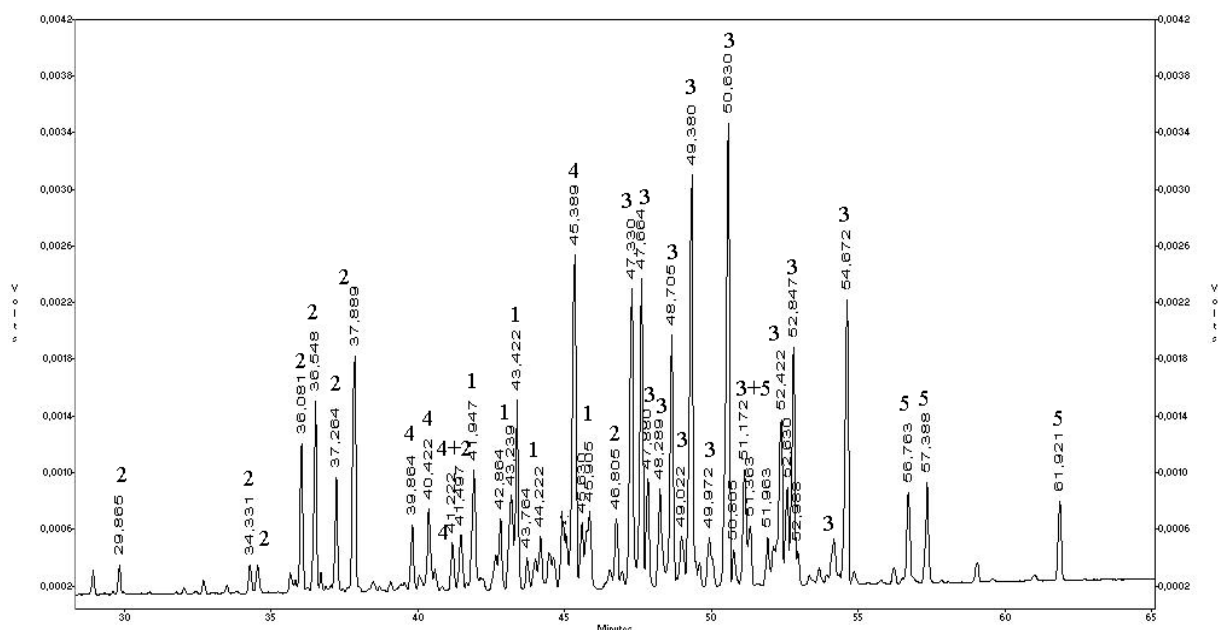


Рис. 3.2. Хроматограммы смеси аминопроводных ПХБ **C84**: 1 – диаминотетрахлорбифенилы ($C_{12}H_4Cl_4(NH_2)_2$); 2 – моноаминопентахлорбифенилы ($C_{12}H_4Cl_5NH_2$); 3 – диаминопентахлорбифенилы ($C_{12}H_3Cl_5(NH_2)_2$); 4 – моноаминогексахлорбифенилы ($C_{12}H_3Cl_6NH_2$); 5 – диаминогексахлорбифенилы ($C_{12}H_2Cl_6(NH_2)_2$).

Количественный контроль за реакцией восстановления осуществлен на основании построенной градуировочной зависимости отношения концентрации аминопроводных **C84** к концентрации нитропроизводных **C83** (C_{NH}/C_{CH}) от отношения оптической плотности тех же производных (A_{NH}/A_{CH}). Для этого из охарактеризованных соединений **C83** и **C84** составлены механические смеси следующих концентраций, мольн. %: **C83**:**C84** = 80:20; 70:30; 60:40; 55:45; 50:50, и зарегистрированы ИК спектры их пленок из толуола. Для каждой смеси выполнено четыре параллельных измерения. По результатам ИК спектров установлено, что основными характеристическими полосами поглощения приготовленных смесей продуктов **C83** и **C84** являются полосы валентных колебаний в области 1550 см^{-1} (группы NO_2 соединений **C83**) и полосы деформационных колебаний в области 1600 см^{-1} (группы NH_2 соединений **C84**) [208]. Указанные сигналы в некоторых случаях перекрываются, и поэтому не могут использоваться для построения градуировочной зависимости. В то же время ИК спектры смесей продуктов **C83** и **C84** содержат сигналы валентных колебаний аминогрупп в

области около 3460 см^{-1} и групп С-Н в области около 3100 см^{-1} [208]. Оба этих сигнала не перекрываются ни с другими полосами поглощения, ни друг с другом, сравнительно близко отстоят друг от друга, а их расчетная оптическая плотность попадает в требуемый для градуирования интервал 25-65 % [209] (Рисунок 3.3).

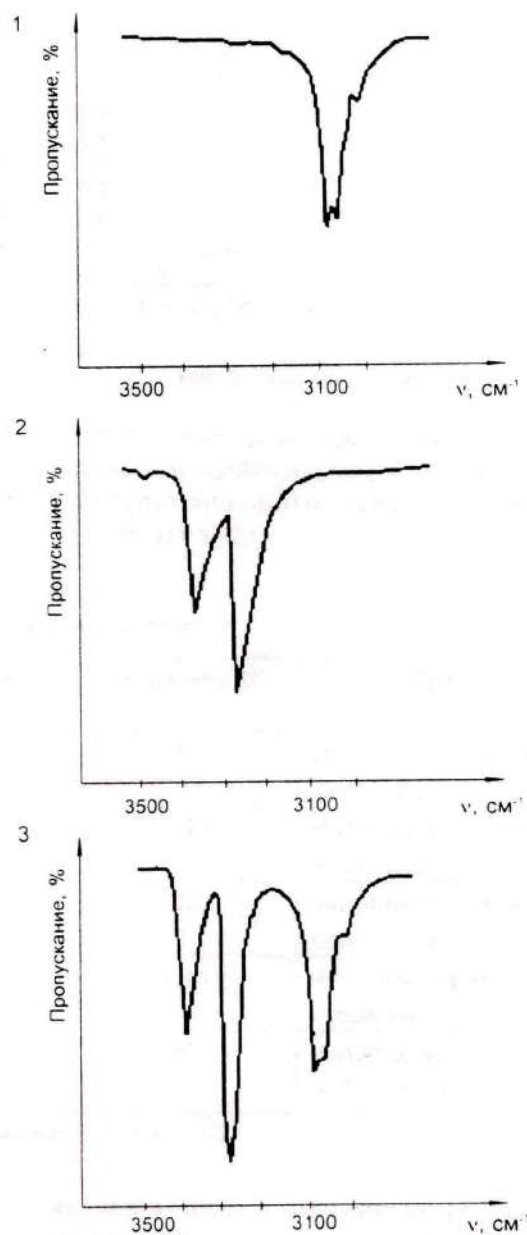


Рис. 3.3. Фрагменты ИК спектров: 1 - нитропроизводных **C83**; 2 - аминопроизводных **C84**; 3 – смеси **C83** и **C84** (соотношение 60:40 мольн. %, соответственно).

При измерениях использован метод базисной линии, проведенной к крыльям аналитических полос в ИК спектрах соединений **C83** и **C84** для полос поглощения групп

C-H и N-H соответственно, измерены интенсивности фона ($I_{0\text{-CH}}$ и $I_{0\text{-NH}}$), а также пропускание в максимуме полосы поглощения (I_{CH} и I_{NH}). По формуле закона Ламберта-Бугера-Бера: $A = \lg(I_0/I)$ (где A – оптическая плотность) рассчитаны A_{NH} и A_{CH} и их соотношение ($A_{\text{NH}}/A_{\text{CH}}$), построена градуировочная зависимость как функция ($A_{\text{NH}}/A_{\text{CH}} = f(C_{\text{NH}}/C_{\text{CH}})$) (Рисунок 3.4), аналитические характеристики представлены в Таблице 3.3.

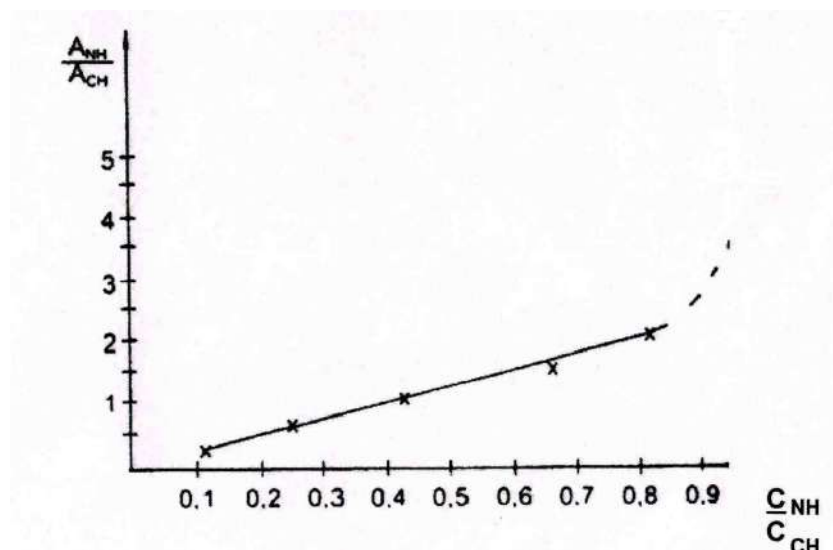


Рис. 3.4. Градуировочная зависимость.

Таблица 3.3. Аналитические характеристики.

№ № п./п.	Параметр	Значение
1.	Интервал линейности закона Ламберта-Бугера-Бера, $C_{\text{NH}}/C_{\text{CH}}$	0.11 – 0.82
2.	Уравнение регрессии $y = a + bx$, где $x = C_{\text{NH}}/C_{\text{CH}}$, $y = A_{\text{NH}}/A_{\text{CH}}$	$y = 0.0023 + 2.6154x$
3.	Доверительные интервалы:	
	S_0 ($n = 5$, $P = 0.95$)	0.13
	+ D_a	0.23
	+ D_b	0.49
4.	Коэффициент корреляции R_{xy}	0.99

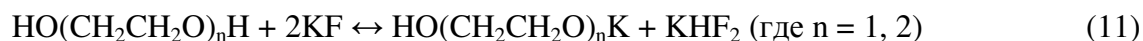
Анализ градуировочной зависимости показывает, что рабочими свойствами обладает интервал отношений концентраций $C_{\text{NH}}/C_{\text{CH}}$ в диапазоне 0.11 – 0.82. С увеличением значения $C_{\text{NH}}/C_{\text{CH}}$ «эффект искривления» прямой усиливается, что, в первую очередь, связано с ограничением растворимости в толуоле смесей продуктов С83 и С84 при увеличении доли соединений С84.

С помощью градуировочной зависимости установлено, что использование Zn в виде пыли для восстановления нитрогрупп в соединениях **C83** составляет 14 и ~ 45 % при проведении процессов в щелочной и кислой средах соответственно [207]. При использовании чугушной стружки в кислой среде восстановление нитропроизводных **C83** протекает не более чем на 45 % [207]. Наиболее эффективной восстановительной системой, как указано выше, является смесь $[\text{SnCl}_2 + \text{HCl}]$ (стр. 164).

По результатам последующего вовлечения аминопроизводных **C84** в процессы поликонденсации с целью получения полимеров полиамидного типа установлено, что часть данных производных, в основном, высокохлорированных, обладают низкой реакционной способностью, что, по-видимому, связано с недоступностью для поликонденсации аминогрупп, попавших под влияние многочисленных атомов хлора.

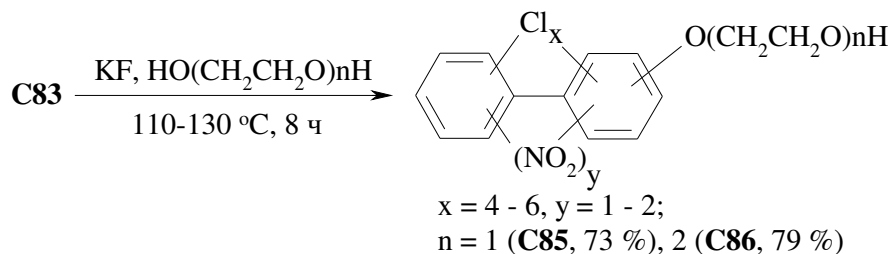
3.3. Взаимодействие нитропроизводных полихлорбифенилов с первыми гомологами ряда этиленгликолей

В разделе 2.5.1 (стр. 137) упоминалось о неудачных попытках вовлечения ЭГ и ДЭГ во взаимодействия с конгенерами ПХБ. Однако данный тип реакций возможен в случае производных **C83**, нитрогруппы которых способствуют обмену атомов хлора на алкоксигруппы, образованные *in situ* из ЭГ (или ДЭГ) и KF [210] по уравнению (11):



Взаимодействия смеси **C83** с моно- или диэтиленгликолем проведены по Схеме 3.7, синтезированные продукты **C61** и **C62** охарактеризованы только ИК спектроскопией и элементным анализом [211].

СХЕМА 3.7.



Заключение к главе 3

Результаты исследования реакционной способности ПХБ показывают, что реакции электрофильного замещения в отличие от процессов по механизму S_N протекают для конгенов ПХБ исчерпывающе. Количество введенных электрофильных групп находится в обратной зависимости от количества атомов хлора в исходных соединениях: в процессе нитрования конгенов ПХБ установлено, что чем меньше атомов хлора содержит конгенер, тем более глубокому нитрованию он подвержен.

Незамещенный бифенил в реакции нитрования смесью концентрированных азотной и серной кислот преимущественно образует тетранитропроизводные, в меньших количествах – тринитробифенил. Образование тетрахлорбифенилов (в виде четырех изомеров) в реакции прямого нитрования зарегистрировано впервые.

Монохлорированные конгенеры ПХБ в аналогичных условиях проявляют похожую реакционную способность, но преимущественными продуктами нитрования являются тринитрохлорбифенилы, а тетранитропроизводные вносят меньший вклад.

Для дихлорбифенилов, имеющих оба атома хлора в одном ароматическом кольце, характерно преимущественное образование тринитродихлорбифенилов и в меньшем количестве – динитродихлорбифенилов. Если атомы хлора дихлорбифенила распределены по обоим циклам, тогда в результате нитрования основными продуктами являются динитродихлорбифенилы, а тринитродихлорбифенилы образуются в меньшем количестве.

Трихлорбифенилы с расположением всех атомов хлора в одном из ароматических циклов в реакции нитрования преимущественно образуют динитротрихлорбифенилы, остатки результирующих смесей представляют собой тринитротрихлорбифенилы. Реакционная способность трихлорбифенилов в реакции нитрования аналогична реакционной способности технической смеси «Трихлорбифенил» (аналог зарубежной марки «Делор 103»), для которой характерно преимущественное образование динитропроизводных.

Тетрахлорированные конгенеры с расположением атомов хлора в обоих ароматических циклах в реакциях нитрования склонны к образованию преимущественно динитротетрахлорбифенилов, остатки результирующих смесей представляют собой тринитротетрахлорбифенилы.

По результатам нитрования коммерческой смеси «Совол» установлено, что тетрахлорированные конгенеры, входящие в состав «Совола», образуют динитропроизводные, а пента- и гексахлорбифенилы – моно- и динитропроизводные.

На основании полученных данных можно заключить, что реакция прямого нитрования конгенов ПХБ является неселективным процессом, результат которого, главным образом, зависит от стерических факторов.

ГЛАВА 4. ПОЛИХЛОРИРОВАННЫЕ БИФЕНИЛЫ В РЕАКЦИЯХ РАДИКАЛЬНОГО ТИПА

Наиболее распространенным типом радикальных реакций, которые сегодня пытаются использовать для обезвреживания техногенных ПХБ, является взаимодействие с реактивом Фентона [98-103]. Процесс под действием реактива Фентона первоначально приводит к дехлорированию конгенов ПХБ, а затем и к их полной минерализации (раздел 1.3.1, стр. 62-64). Однако эта двухстадийная схема действует только в отношении низкохлорированных ПХБ, в основном, моно- и дихлорбифенилов. Обычно реактив Фентона на высокохлорированные ПХБ не воздействует. Некоторое положительное действие зафиксировано, если высокохлорированные ПХБ являются загрязнителями почв.

Другими реагентами с высоким окислительным потенциалом являются неорганические персульфаты [104-115]. Однако и действие персульфатов как окислителей по отношению к конгенерам ПХБ ограничивается исследованиями взаимодействий с низкохлорированными ПХБ, несмотря на относительно легкое продуцирование высокоактивных частиц (раздел 1.3.2, стр. 64-66).

Направления использования неорганических персульфатов ограничиваются их применением, в основном, по отношению к одному объекту. Наличие в зоне реакции еще одного реагента и действие на него персульфат-аниона ($S_2O_8^{2-}$) могут повлиять на реакционную способность всех субстратов. Так, известны немногочисленные примеры использования неорганических персульфатов в реакциях фторалкилирования ароматических субстратов реагентом $NaSO_2CF_3$ в присутствии солей переходных металлов в среде трифторуксусной кислоты [212]. Исследования, посвященные изучению синергетического влияния двух (или более) органических соединений, находящихся в зоне реакции с персульфатом, в литературе практически отсутствуют.

Ранее неорганические персульфаты использовались как инициаторы окислительного декарбоксилирования органических кислот, их солей и сложных эфиров [213-215]. В основном, этот вид взаимодействий успешно применялся для

галогенсодержащих органических соединений. Так, соли алифатических перфторкарбоновых кислот декарбоксилируются под действием $K_2S_2O_8$ в водной среде при 95 °C в течение 50 мин [216], образуя димерные перфторалканы (Схема 4.1).

СХЕМА 4.1.



Вероятно, что возникновение радикала $R^F\text{COO}^\bullet$ основано на переносе неспаренного электрона от образовавшейся *in situ* частицы $\text{SO}_4^{\bullet-}$ к карбоксилат-иону, а последующий выброс молекулы углекислого газа создает предпосылки для образования высокоактивных радикалов $R^F\bullet$, участвующих в димеризации (рекомбинации).

Взаимодействия конгенов ПХБ с фторсодержащими реагентами в присутствии неорганических персульфатов ранее не изучались. Однако имеющиеся предпосылки позволяют предположить, что данные процессы радикального типа могут стать возможным вариантом перевода токсичных ПХБ в малотоксичные (нетоксичные) или методом их предподготовки для дальнейшего обезвреживания.

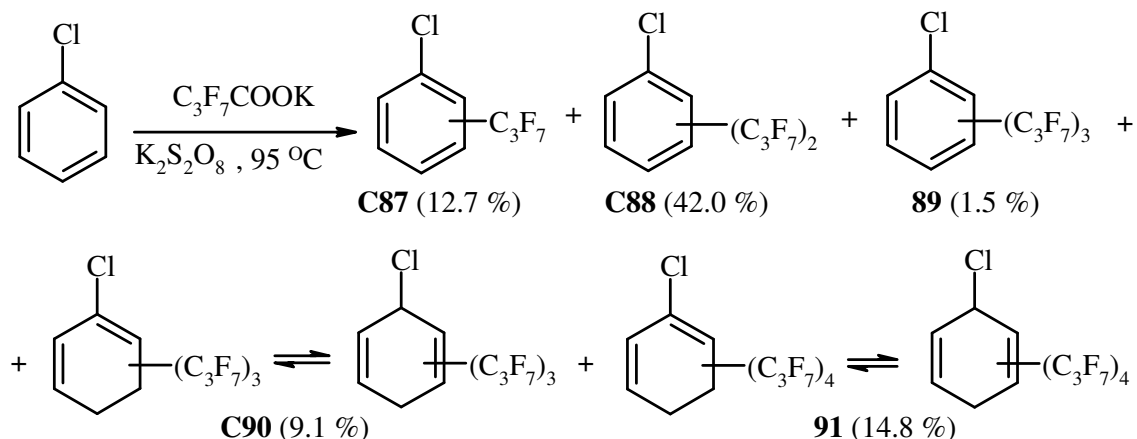
Для проведения исследований по данному направлению в качестве фторсодержащего реагента использована калийная соль перфтормасляной кислоты ($\text{C}_3\text{F}_7\text{COOK}$), а из ряда персульфатов выбран персульфат калия ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Персульфат калия имеет сравнительно низкую растворимость в воде и более высокую температуру полураспада по сравнению с персульфатом натрия [215,216]. Для облегчения идентификации новых производных ПХБ в условиях ГХ-МС в качестве модельных соединений использованы полихлорированные бензолы, также относящиеся к СОЗ. Во всех приведенных ниже реакциях мольный избыток $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOK}$ по отношению к хлорароматическому объекту соответствует количеству атомов углерода, несвязанных с атомами хлора. Все взаимодействия проведены в водной среде.

4.1. Взаимодействие хлорбензола с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия

Хлорбензол (ХБ) в реакции с пятикратным избытком $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOK}$ в присутствии $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ подвергся исчерпывающей конверсии, образовав смесь продуктов [217]. В результате сканирования каждого хроматографического пика в условиях ГХ-МС и

последующей реконструкции по фрагментарным ионам масс-спектров установлены структурные формулы соединений, составляющих результирующую смесь (Схема 4.2).

СХЕМА 4.2.



Представленные результаты показывают отсутствие селективности взаимодействия ХБ с $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOK}$ в присутствии $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, в условиях реакции наблюдается образование пяти соединений, три из которых представлены группами изомеров. Так, хлор(гептафторпропил)бензол **C87** в смеси продуктов представлен *орто*-, *мета*- и *пара*-изомерами. Их образование формально осуществляется в результате отщепления атома водорода в виде H^\bullet под действием атаки образованного *in situ* радикала $\text{C}_3\text{F}_7^\bullet$ по атому углерода ароматического цикла. Это направление реакции не является основным процессом, поскольку доля соединений **C87** в результирующих продуктах составляет 12.7 %.

Наибольший вклад в состав продуктов вносят хлор[ди(гептафторпропил)]бензолы **C88** (42.0 %, 4 изомера). Формально они образованы в результате отщепления двух атомов водорода в виде H^\bullet под действием двух $\text{C}_3\text{F}_7^\bullet$ радикалов. К сожалению, посредством ГХ-МС анализа указать точное расположение перфторалкильных заместителей в ароматическом цикле невозможно. Предположительно, наибольший вклад в суммарное содержание продуктов **C88** вносит хлор-2,4-диперфторпропилбензол, поскольку известно, что преимущественными центрами радикальных атак на монозамещенные бензолы, содержащие электроноакцепторный заместитель, являются *орто*- и *пара*-положения [108,218].

Механизм образования хлор[три(гептафторпропил)]бензола **89** аналогичен направлениям реакций для соединений **C87** и **C88**, его содержание в смеси продуктов сравнительно низкое (1.5 %).

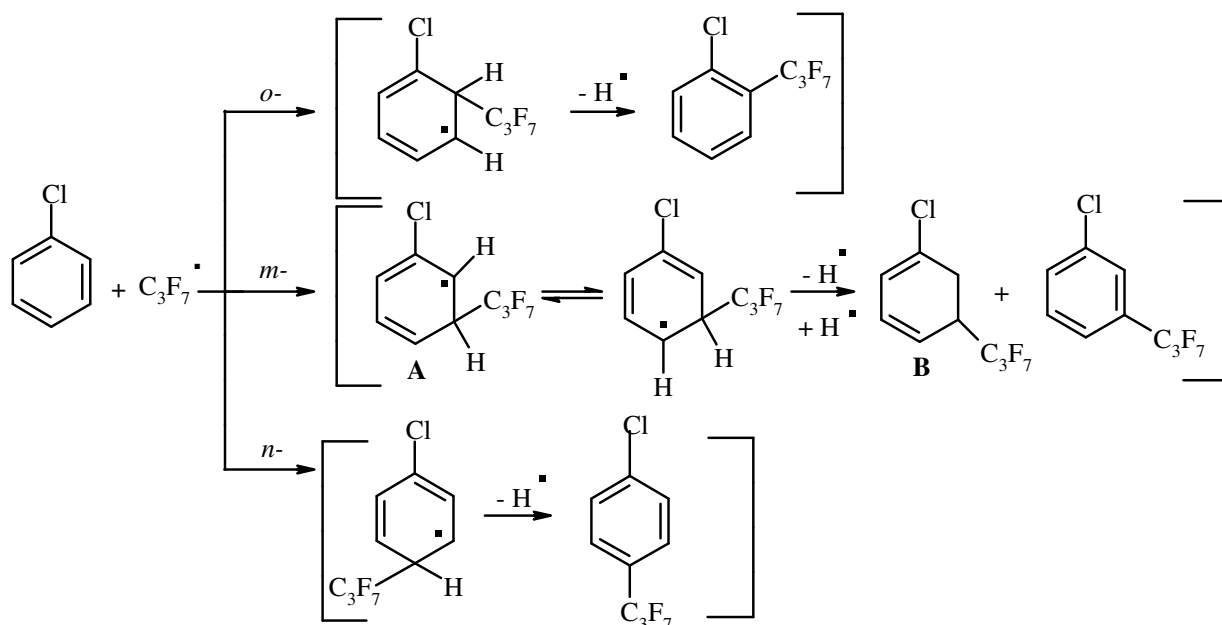
Неароматическая природа соединений **C90** и **91** подтверждается данными ГХ-МС. Величины молекулярных ионов этих продуктов больше на две единицы, чем в соответствующих ароматических аналогах. Наблюдаются также различия во фрагментарном распаде C_3F_7 -групп. В случае ароматичности молекулы распад C_3F_7 -заместителя протекает первоначально с образованием ионов $[C_2F_5]^+$ (m/z 119), а пик иона $[M-C_2F_5]^+$ является базовым (для соединений **C87-89**). В случае неароматических соединений **C90** и **91** образуется ион $[C_3F_7]^+$ (m/z 169), и базовым становится пик иона $[M-C_3F_7]^+$, при этом пик иона $[M-C_2F_5]^+$ обладает низкой интенсивностью (3-4 %). Найденные различия позволяют предположить циклогексадиеновую природу соединений **C90** и **91**.

Образование циклогексадиенильных частиц как промежуточных субстратов в радикальных реакциях с участием ароматических соединений ранее неоднократно отмечалось в литературе [105,106,108,219,220]. Известно, что гидроксциклогексадиенильные радикалы в отсутствие молекулярного кислорода диспропорционируют и/или димеризуются, образуя фенолы и/или бифенилы соответственно, а в присутствии молекулярного кислорода возможно образование пероксидного радикала ($C-OO^\bullet$) [108]. Для его возникновения требуется избыточная электронная плотность ароматического соединения. Наличие электроноакцепторного заместителя в ароматическом цикле (атома хлора или трифторметильной группы) не способствует этому процессу.

Образование соединений **C90** и **91** не объясняет ни одно из представленных направлений стабилизации. Возможно, что альтернативный вариант образования структур **C90** и **91** реализуется благодаря стерическим факторам, которые влияют на взаимодействие ХБ с C_3F_7COOK в присутствии $K_2S_2O_8$. На Схеме 4.3 представлены направления образования ряда перфторалкильных производных путем атаки $C_3F_7^\bullet$ по *орто*-, *мета*- и *пара*-положениям ХБ. Наиболее важным здесь является взаимодействие $C_3F_7^\bullet$ с ХБ по *мета*-положению, которое приводит к резонансной структуре **A**. Для ее стабилизации требуется отщепление атома водорода в виде H^\bullet . Однако из-за специфического расположения уходящей группы (между атомом хлора и сравнительно

объемным C_3F_7 -заместителем [190]) процесс отщепления, вероятно, становится невозможным, и поэтому образуется продукт **В**, обладающий циклогексадиеновой природой.

СХЕМА 4.3.



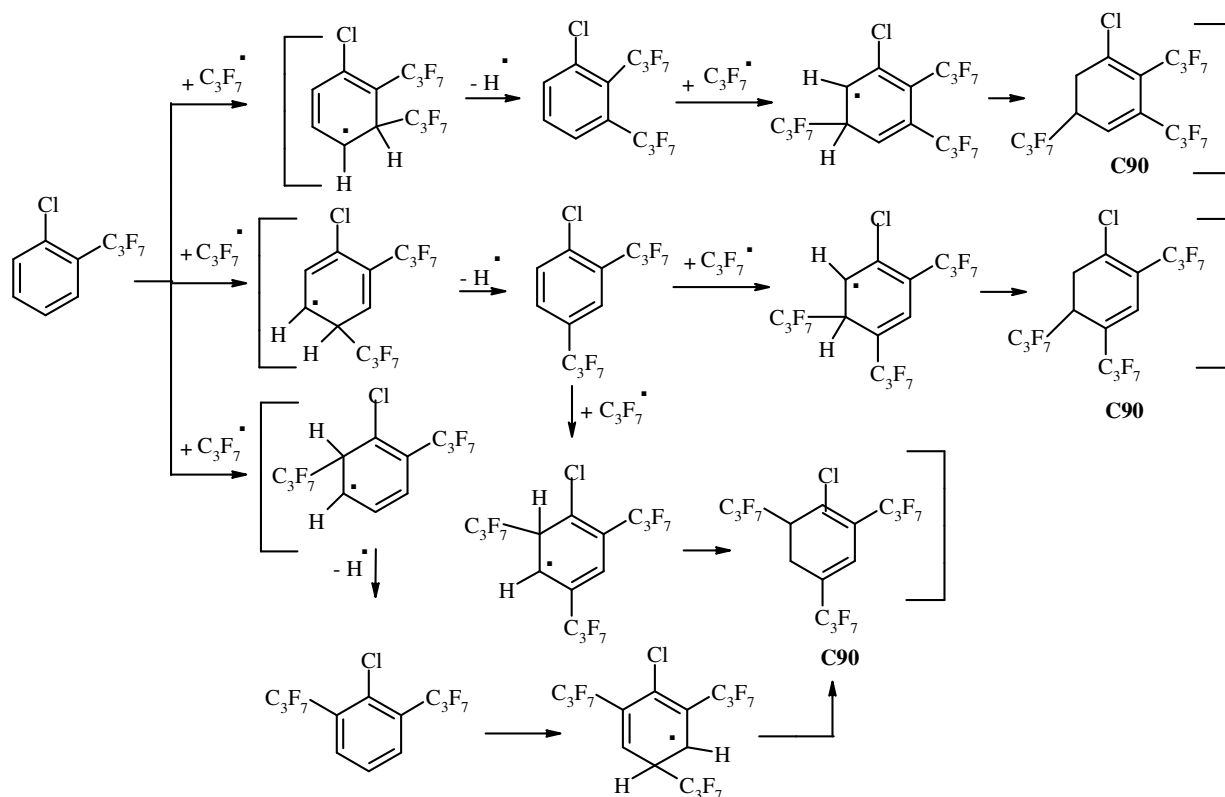
Основываясь на данном заключении, можно предположить, что из структуры **В** далее могут образоваться только хлор[ди(гептафторпропил)]циклогексадиены при атаке по атомам углерода, находящимся в положениях 4- или 5-. Однако такой тип соединений в результирующей смеси не зарегистрирован. Ключевыми соединениями для образования продуктов **С90**, из всех представленных на Схеме 4.3, могут быть 1-хлор-2- и 1-хлор-3-гептафторпропилбензолы., а для образования продукта **91** – только 2-перфторпропилхлорбензол. Путь образования соединений **С90** представлен на Схеме 4.4 на примере 1-хлор-2-гептафторпропилбензола.

Поскольку фрагментация производных 1,3- и 1,4- циклогексадиенов в условиях ГХ-МС подобна, необходимо учесть возможный процесс изомеризации двойных связей в соединениях **С90** и **91** из положений 1,4- в положения 1,3-. Этот процесс характерен для аналогичных продуктов, полученных с использованием других хлорароматических соединений.

Попытки выделить в индивидуальном виде соединения **С87-91** с помощью ВЭЖХ остались безуспешными. Несмотря на различные времена удерживания соединений

C87-91, по результатам ГХ-МС анализа всех выделенных посредством препаративной ВЭЖХ фракций установлено, что каждая из них загрязнена соединениями с ближайшими временами удерживания.

СХЕМА 4.4.



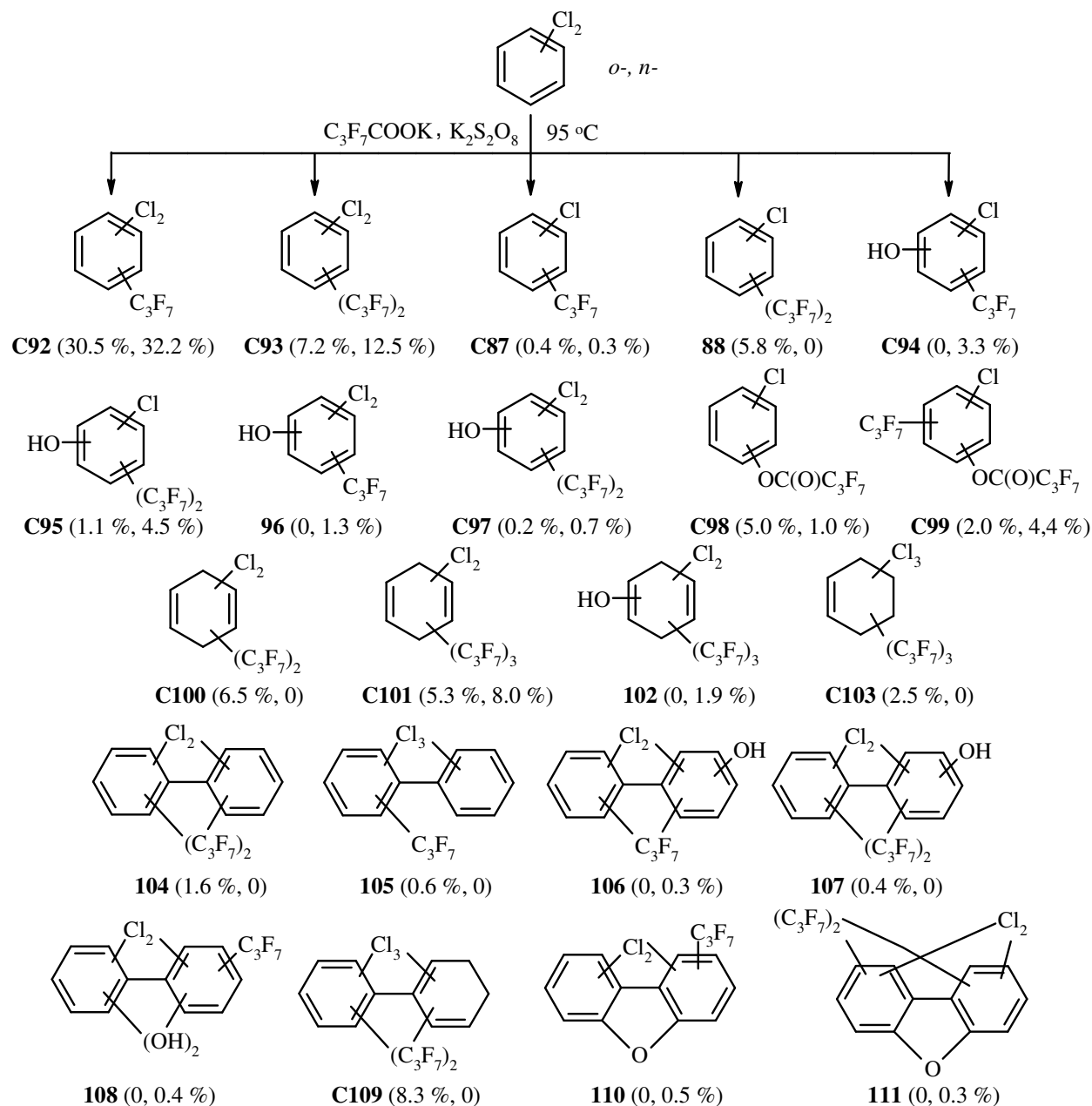
4.2. Взаимодействие дихлорбензолов с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия

Дихлорбензолы (*орто*- (*о*-ДХБ) и *пара*- (*п*-ДХБ)) в условиях взаимодействия с C_3F_7COOK в присутствии $K_2S_2O_8$ проявляют высокую реакционную способность, но их конверсия не является исчерпывающей: в продуктах реакции содержится 1.5 % *о*-ДХБ и 7.3 % *п*-ДХБ. Ранее на основании расчетов, выполненных в рамках теории функционала плотности (DFT), установлено, что среди дихлорбензолов *п*-ДХБ является наиболее стабильным по сравнению с его *орто*- и *мета*-изомерами [221], что и подтверждается более низкой конверсией *п*-ДХБ по сравнению с *о*-ДХБ в реакции с C_3F_7COOK в присутствии $K_2S_2O_8$ [217].

Результатами взаимодействия *о*-ДХБ и *п*-ДХБ с четырехкратным избытком C_3F_7COOK под действием $K_2S_2O_8$ являются смеси продуктов (Схема 4.5), как и в случае

с ХБ. Основными зарегистрированными производными являются соединения **C92** и **C93**. Их образование аналогично направлениям, рассмотренным выше для ХБ. В случае *o*-ДХБ идентифицировано по два возможных изомера соединений **C92** и **C93**, а для *n*-ДХБ в условиях реакции возможно образование единственного продукта **92** (1,4-дихлор-2-гептафторпропилбензола) и двух изомеров соединения **C93**.

СХЕМА 4.5^ч.



^ч при указании выходов продуктов реакции первая цифра относится к производным *o*-ДХБ, а вторая – к производным *n*-ДХБ.

Продукты **C87** (для обоих ДХБ) и **88** (только для *o*-ДХБ) аналогичны структурам, образованным из ХБ. Предположить гомолиз связи $C_{Ar}-Cl$ под действием $C_3F_7^{\bullet}$ с последующим уходом Cl^{\bullet} и образование новой связи $C_{Ar}-C_3F_7$, вероятно, было бы неверным, поскольку гомолитический разрыв связи $C_{Ar}-Cl$ в полихлорбензолах является энергозатратным процессом [222], а использованные условия не способствуют его протеканию [223,224]. Предположительно, образование монохлорированных производных **C87-C95, C98, C99** является результатом протекания нескольких конкурирующих процессов: присоединение и/или отщепление радикальных частиц, изомеризация, диспропорционирование и т.д.

Известно, что фотолитическое инициирование частиц $SO_4^{\bullet-}$ способствует образованию гидрокситрифторметилбензола из трифторметилбензола [108]. При этом предпочтительным направлением образования гидроксипроизводных является присоединение $SO_4^{\bullet-}$ к ароматическому субстрату и последующая его стабилизация за счет выброса SO_4^{2-} и H^+ под действием воды. Данный вывод основан на определении констант Гаммета. В отсутствие фотолиза наиболее вероятным направлением образования гидроксипроизводных **C95-C97** является атака образованного *in situ* HO^{\bullet} (раздел 1.3.2, стр. 64-66) и стабилизация ароматического соединения за счет отщепления H^{\bullet} . Подобное направление представлено в исследовании [219]. Стоит отметить, что продукт **96** зарегистрирован только в реакции с *n*-ДХБ.

Производные сложноэфирного типа **C98** и **C99**, вероятно, образованы в результате атаки образованных *in situ* радикалов $C_3F_7COO^{\bullet}$ (Схема 4.1, стр. 172) по одному из углеродных атомов ароматического цикла. Предположение об альтернативном двухстадийном пути (через образование фенола под действием HO^{\bullet} с последующей этерификацией перфтормасляной кислотой) несостоятельно. Генерирование перфторкарбоновой кислоты *in situ* невозможно, так как в начале процесса рН реакционной массы является сильнощелочной, а какие-либо дополнительные катализаторы этерификации в рассматриваемом процессе отсутствуют.

Маршруты образования соединений **C100** аналогичны направлениям для продуктов **C90** и **91** (из ХБ), а пути образования соединений **C101-C103** не соответствуют предложенным для ХБ направлениям (Схемы 4.3 (стр. 175), 4.4 (стр. 176)) и требуют дополнительных исследований.

Известным благоприятным маршрутом стабилизации гидроксициклогексадиенильных и арильных радикалов является их димеризация с образованием производных бифенилов [108,220], что объясняет факт присутствия в результирующих смесях соединений **104–C109**. Однако среди производных **104–C109** них нет ни одного соединения, обладающего тем количеством атомов хлора, которое характерно для исходного ДХБ.

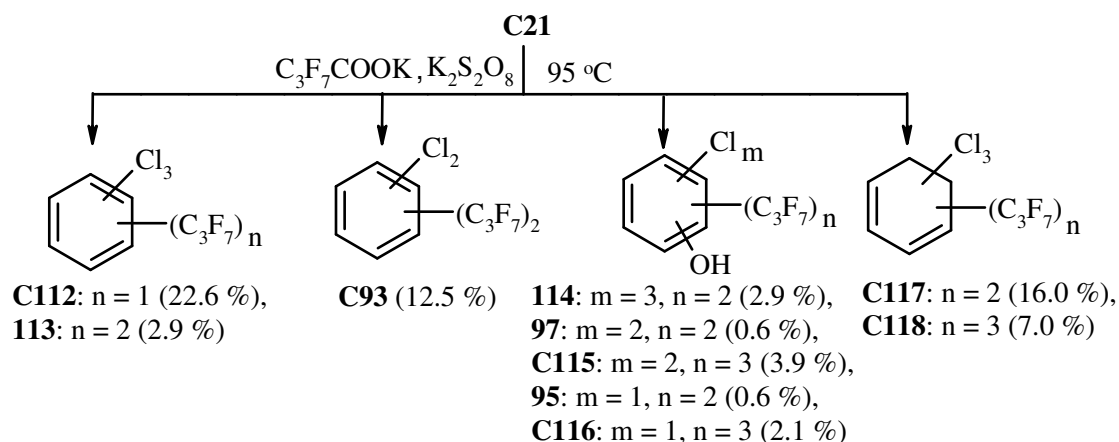
Дихлордibenзофураны **110,111** обнаружены в результирующих смесях только для *n*-ДХБ. Пути их образования аналогичны представленным направлениям из исследования [108], в котором зафиксировано присутствие ди(трифторметил)дibenзофурана, образованного из трифторметилбензола посредством его обработки неорганическим персульфатом.

В целом, с увеличением количества атомов хлора в исходном ароматическом соединении число результирующих продуктов, полученных во взаимодействии с C_3F_7COOK в присутствии $K_2S_2O_8$, значительно возрастает, а конверсия падает.

4.3. Взаимодействие трихлорбензолов с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия

Как и в случае с ХБ и ДХБ, взаимодействие смеси трихлорбензолов **C21** с трехкратным избытком C_3F_7COOK в присутствии $K_2S_2O_8$ является неселективным процессом (Схема 4.6) [225]. Установлено, что конверсия смеси **C21** ниже конверсии ХБ и ДХБ и составляет 79.8 %. Соединения **95,97,113,114** представлены в продуктах одним из изомеров, остальные продукты – в виде нескольких изомеров.

СХЕМА 4.6.



Наибольший вклад в продукты взаимодействия вносят соединения **C112,113** (25.5 %), формально образованные в результате отщепления одного и двух атомов водорода соответственно в виде H^\bullet под действием $C_3F_7^\bullet$ радикалов [217]. Наличие пяти изомеров соединения **C112** позволяет предположить высокие индексы реакционной способности незамещенных углеродных атомов в трихлорбензолах **C21**.

Изомерные продукты **C93** представляют собой соединения с уменьшенным количеством атомов хлора по сравнению с исходными трихлорбензолами **C21**. Предположение о гомолизе связи $C_{Ar} - Cl$ под действием $C_3F_7^\bullet$ с последующим уходом Cl^\bullet и образованием новой связи $C_{Ar} - C_3F_7$, аналогично случаю с ДХБ, является неверным. Образование дихлорированных соединений **C93** – это результат протекания в реакционной массе нескольких конкурирующих процессов.

Соединения **95,97,114-C116** вносят наименьший вклад в количественный состав выделенной смеси (10.1 %). Пути их образования аналогичны представленным для продуктов **C94-C97**. Соединения **C95,C97,C115,C116** являются структурами с уменьшенным количеством атомов хлора, пути их образования аналогичны направлениям, описанным выше для продуктов на основе ДХБ (**C94,C95,C98,C99**).

Выводы о неароматичности соединений **C117,C118** подтверждаются данными ГХ-МС и аналогичны заключениям для продуктов **C90** и **91**, образованных из ХБ. В качестве примера на Рисунках 4.1, 4.2 представлены масс-спектры соединения **113** и одного из изомеров **C117**.

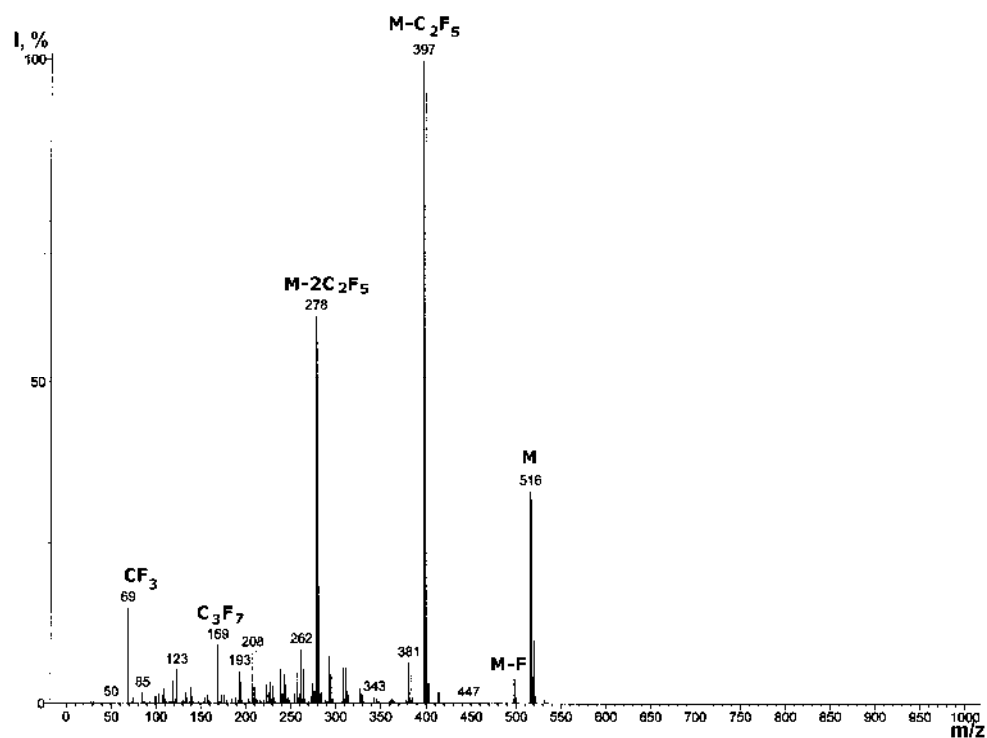


Рис. 4.1. Масс-спектр соединения 113.

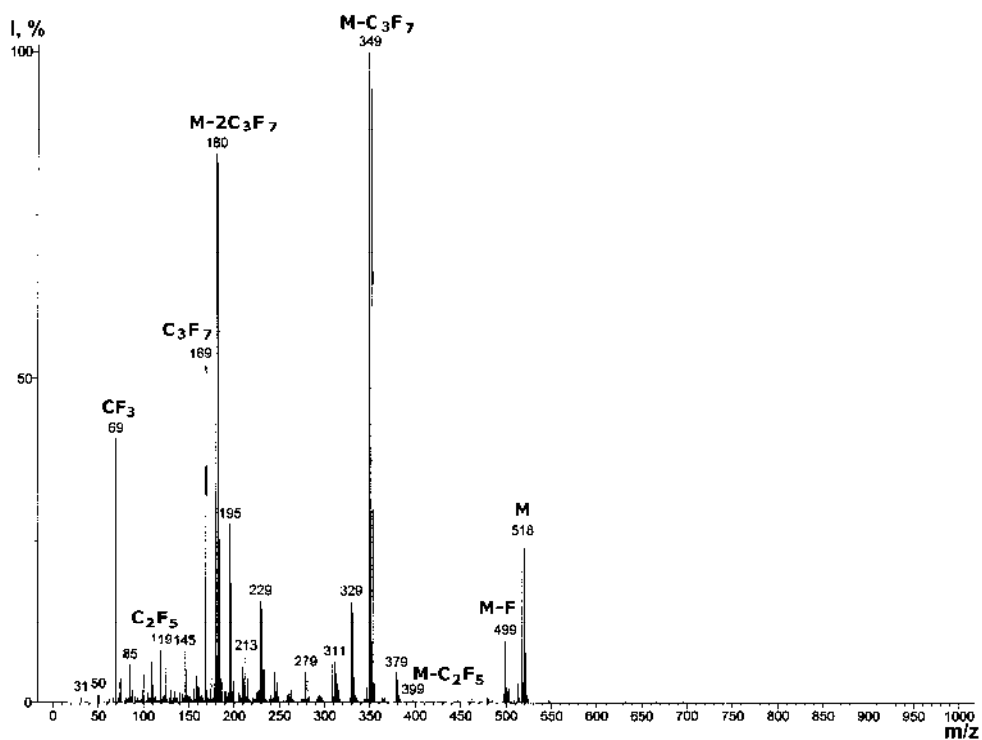


Рис. 4.2. Масс-спектр одного из изомеров соединений C117.

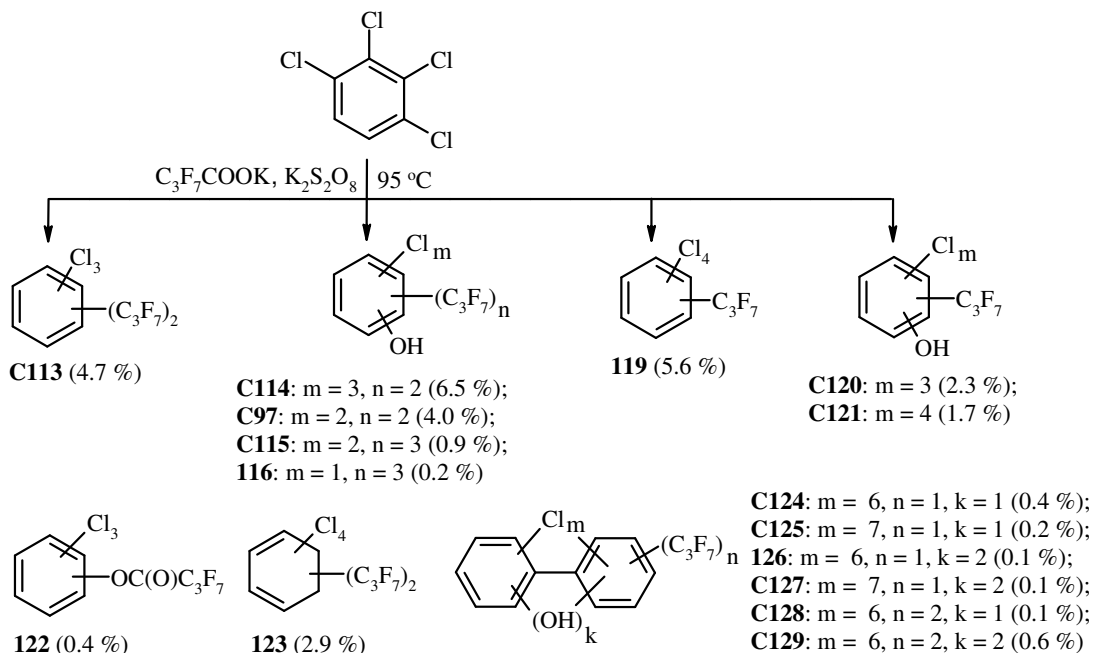
Выше нами выдвигалось предположение об образовании циклогексадиенильных производных как результата атаки второго $C_3F_7^{\bullet}$ радикала по атому углерода, находящегося между углеродными атомами с Cl- и C_3F_7 -заместителями [217] (стр. 174-176). При этом из-за специфического размещения уходящей группы между атомом хлора и сравнительно объемным C_3F_7 -заместителем [190] уход H^{\bullet} становится невозможным, и поэтому образуется циклогексадиеновая структура как результат диспропорционирования. Исходя из этого, в случае смеси 1,2,3- и 1,2,4-трихлорбензола **C21** образование производных **C117, C118** возможно лишь из 1,2,4-трихлорбензола. Как и в случае с ХБ, фрагментация производных на основе 1,3- и 1,4-циклогексадиенов в условиях ГХ-МС подобна, и поэтому необходимо учитывать процесс вероятной изомеризации двойных связей в соединениях **C117, C118**.

Идентификация всех продуктов взаимодействия смеси **C21** с $K_2S_2O_8$ в присутствии C_3F_7COOK в условиях ГХ-МС подтверждает факт отсутствия производных ПХДФ и производных бифенила, обнаруженных в аналогичных процессах с участием *n*-ДХБ [217] (стр. 177, 179).

4.4. Взаимодействие 1,2,3,4-тетра- и пентахлорбензола с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия

1,2,3,4-Тетрахлорбензол (ТеХБ) во взаимодействии с $K_2S_2O_8$ в присутствии C_3F_7COOK проявляет еще более низкую конверсию (37.8 %) и иную реакционную способность по сравнению с трихлорбензолами **C21**: кроме производных мооядерного типа в продуктах реакции присутствуют соединения группы бифенила **C124-C129** (Схема 4.7) [225]. Строение соединений **C113** является аналогичным структуре продукта **113**, синтезированного из смеси **C21**. Однако для производных из ТеХБ соединения **C113** представлены в результирующих продуктах в виде четырех изомеров. Соединения **C114** по структуре аналогичны продукту **114**, синтезированному из смеси **C21**, но они содержатся в результирующей смеси в виде семи изомеров. Продукты **C97** аналогичны соединению **97**, образованному из смеси **C21**, и продуктам **C97**, полученным из ДХБ, и представлены в виде четырех изомеров. Соединения **116, 119, 122, 123, 126** присутствуют в продуктах реакции в виде одного изомера, остальные продукты реакции – в виде групп изомеров. Дополнительных объяснений о путях образования продуктов Схемы 4.7 не требуется, они представлены выше.

CXEMA 4.7.



Отметим также, что пентахлорбензол, присутствующий в ТеХБ в качестве примеси, в условиях реакции трансформации не подвергается.

Таким образом, взаимодействие полихлорбензолов с $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOK}$ в присутствии $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ показывает, что с увеличением количества атомов хлора в ароматическом цикле конверсия хлорорганических субстратов уменьшается. Все проведенные процессы являются не селективными, а основным направлением, протекающим в условиях реакции, можно считать фторалкилирование полихлорбензолов. Подобное направление является нестандартным, поскольку реализуется в водной среде без применения специфического катализа с участием солей переходных металлов.

Очевидно, что результаты взаимодействия различных ПХБ с $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOK}$ в присутствии $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ должны быть аналогичными в соответствии с количеством атомов хлора в исходном субстрате.

4.5. Взаимодействие моноклорбифенилов с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия

Моноклорированные бифенилы являются компонентами некоторых коммерческих смесей ПХБ, например, марки «Клофен А 30» [226]. По сути, их структура аналогична ХБ и содержит электронодонорный фенильный заместитель. Для установления сходства и различий в реакционной способности ХБ и моноклорбифенилов во взаимодействиях с C_3F_7COOK в присутствии $K_2S_2O_8$ реакцией арил-арильного сочетания (реакция Гомберга-Бахмана Хея) из 3-хлоранилина и бензола в присутствии *i*-амилнитрита синтезирован 3-хлорбифенил (ПХБ 2) **61** (стр. 155).

Из литературы известен пример исчерпывающей минерализации 2-хлорбифенила (ПХБ 1) под действием $SO_4^{\bullet-}$, инициированного ионами Fe^{2+} из пероксимоносульфата ($KHSO_5$), взятого в большом избытке [227] (Схема 4.8).

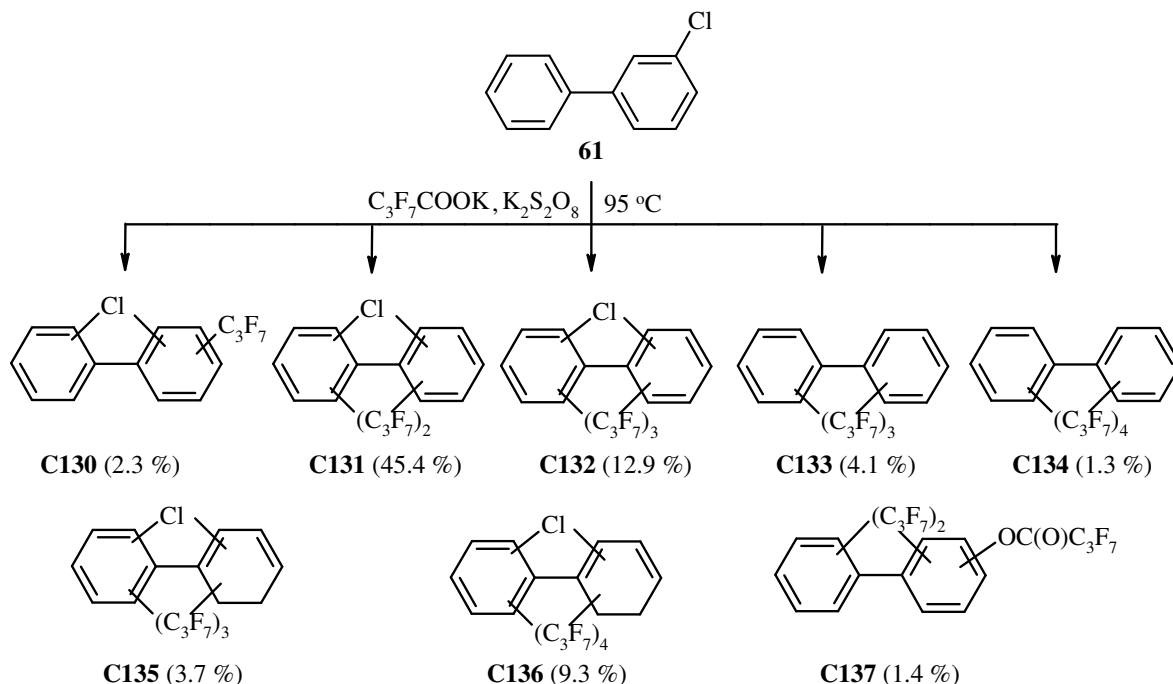
СХЕМА 4.8.



Анализ смеси продуктов взаимодействия моноклорбифенила **61** с девятикратным избытком C_3F_7COOK в присутствии $K_2S_2O_8$ показывает, что этот конгенер в условиях реакции подвергается исчерпывающей конверсии (Схема 4.9). Посредством ГХ-МС идентифицировано восемь типов производных, основными из которых являются хлор[ди(гептафторпропил)]бифенилы **C131**, как и в случае с ХБ [217]. Все синтезированные продукты **C130-C137** представляют собой группы изомеров. Важным является факт обнаружения в продуктах взаимодействия нехлорированных производных **C133** и **C134**, токсичность которых, очевидно, ниже хлорароматических аналогов.

По результатам можно заключить, что реакционная способность моноклорированного конгенера **61** аналогична активности ХБ.

CXEMA 4.9.



4.6. Взаимодействие дихлорбифенилов с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия

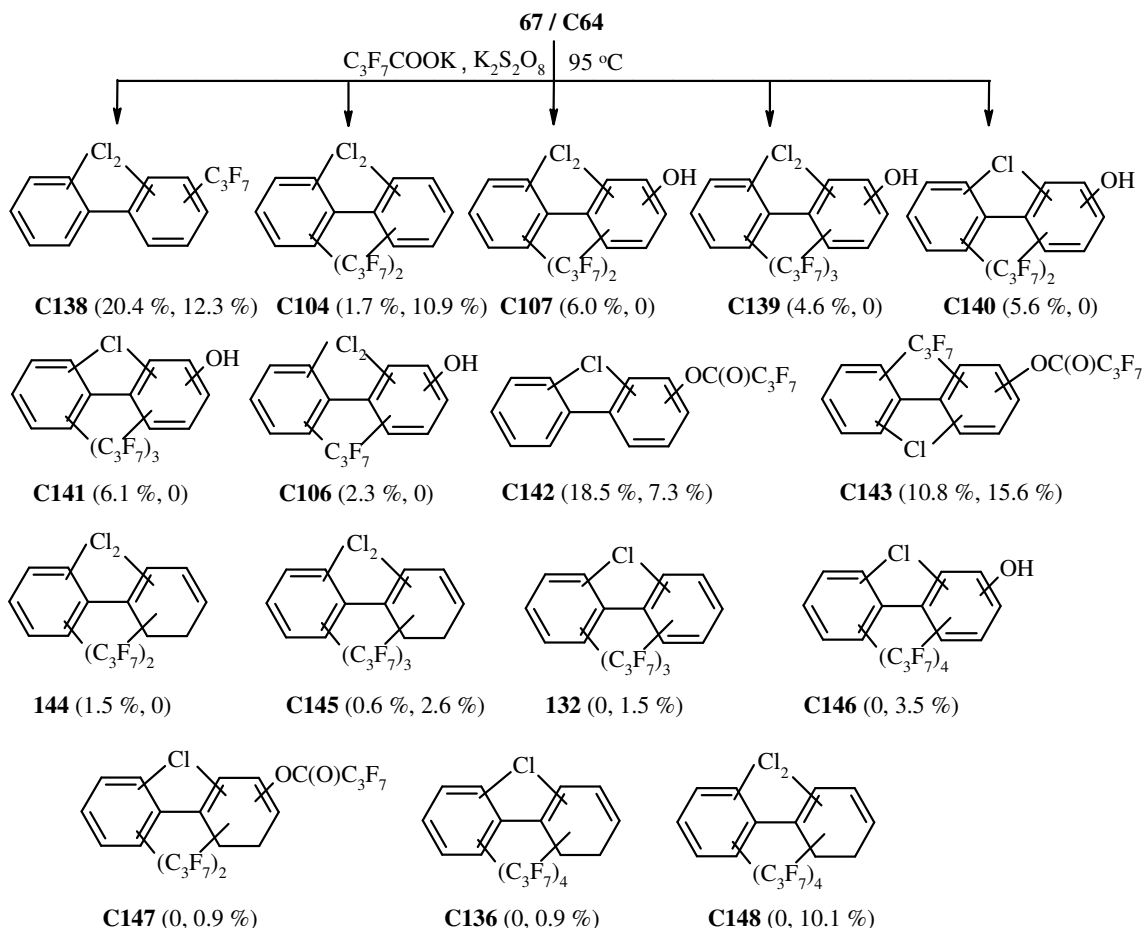
Для сравнения реакционной способности дихлорбифенилов с активностью ДХБ использовано два вида производных:

- 3,4-дихлорбифенил **67** (оба атома хлора расположены в одном ароматическом кольце бифенильной структуры; конгенер синтезирован реакцией арил-арильного сочетания из анилина и 1,2-дихлорбензола (стр. 156));
- смесь дихлорбифенилов **C64** (ПХБ 8, ПХБ 13 и ПХБ 15) (во всех трех конгенерах два атома хлора расположены в разных ароматических циклах; смесь конгенов синтезирована также реакцией арил-арильного сочетания из 4-хлоранилина и хлорбензола (стр. 155)).

Структуры продуктов, выделенных после взаимодействия соединений **67** и **C64** с восьмикратным избытком C_3F_7COOK в присутствии $K_2S_2O_8$, представлены на Схеме 4.10. В обеих сериях зафиксировано отсутствие полной конверсии дихлорбифенилов: в смеси продуктов на основе 3,4-дихлорбифенила **67** обнаружено 6.40 % исходного соединения, а в смеси на основе **C64** – 9.27 %. Все зарегистрированные продукты представляют собой смеси изомеров за исключением индивидуальных соединений **132** и **144**. Как и прежде, наибольший вклад в состав выделенных смесей вносят продукты

перфторалкилирования, как и в случае *o*- и *n*-ДХБ. По итогам взаимодействий соединений **67** и **C64** с C_3F_7COOK в присутствии $K_2S_2O_8$ установлено, что реакционная способность дихлорбифенилов аналогична реакционной способности ДХБ.

СХЕМА 4.10^{III}.



^{III} при указании выходов продуктов реакции первая цифра относится к производным из соединения **67**, а вторая – к производным на основе **C64**.

Отметим, что ни одного продукта фуранового или диоксинового типа в серии реакций с участием дихлорбифенилов **C64** и **67** не обнаружено.

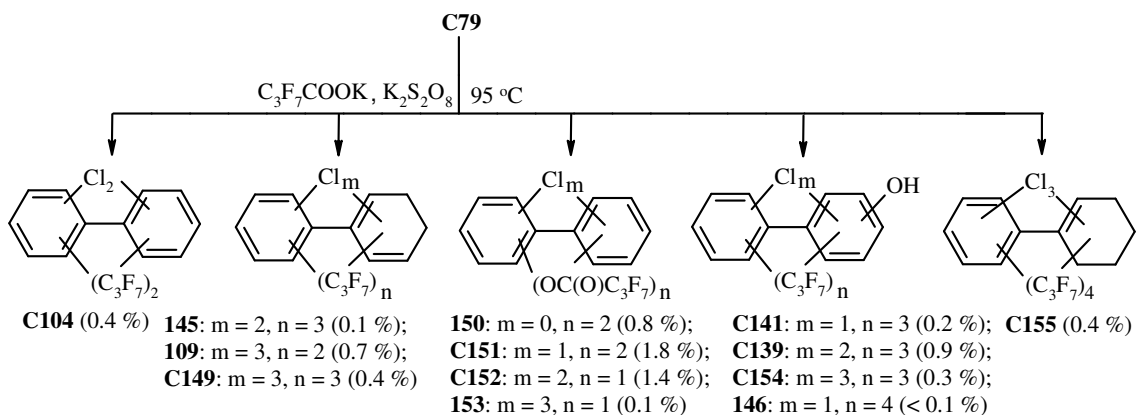
4.7. Взаимодействие трихлорбифенилов и технической смеси «Трихлорбифенил» с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия

На основании представленных результатов, очевидно, что реакционная способность технической смеси ПХБ «Трихлорбифенил» **C79** в аналогичных условиях

будет такой же, как реакционная способность ДХБ, трихлорбензолов **C21** и 1,2,3,4-ТеХБ, поскольку ди-, три- и тетрахлорбифенилы составляют основное содержание смеси «Трихлорбифенил» **C79** (аналогично смеси «Арохлор 1242»; Таблица 1.2, стр. 79).

После идентификации продуктов, образованных во взаимодействии смеси ПХБ «Трихлорбифенил» **C79** с семикратным избытком C_3F_7COOK в присутствии $K_2S_2O_8$, установлено, что эта смесь конгенов ПХБ обладает низкой конверсией (10.9 %), а основными продуктами являются соединения **150-153** (4.1 %), представляющие собой сложные эфиры (Схема 4.11) [225]. Доля продуктов только перфторалкилирования **C104** сравнительно мала (0.4 %). В результирующей смеси присутствуют также соединения циклогексаденильного типа **109,145,C149** и гидроксипроизводные **C139,C141,146,C154**. Кроме того, зарегистрированы производные циклогексенильного типа с четырьмя перфторпропильными группами **C155**. Соединения **109,145,146,153** присутствуют в продуктах реакции в виде одного изомера, остальные – в виде групп изомеров. Продукты фуранового и диоксинового типов не обнаружены.

СХЕМА 4.11.



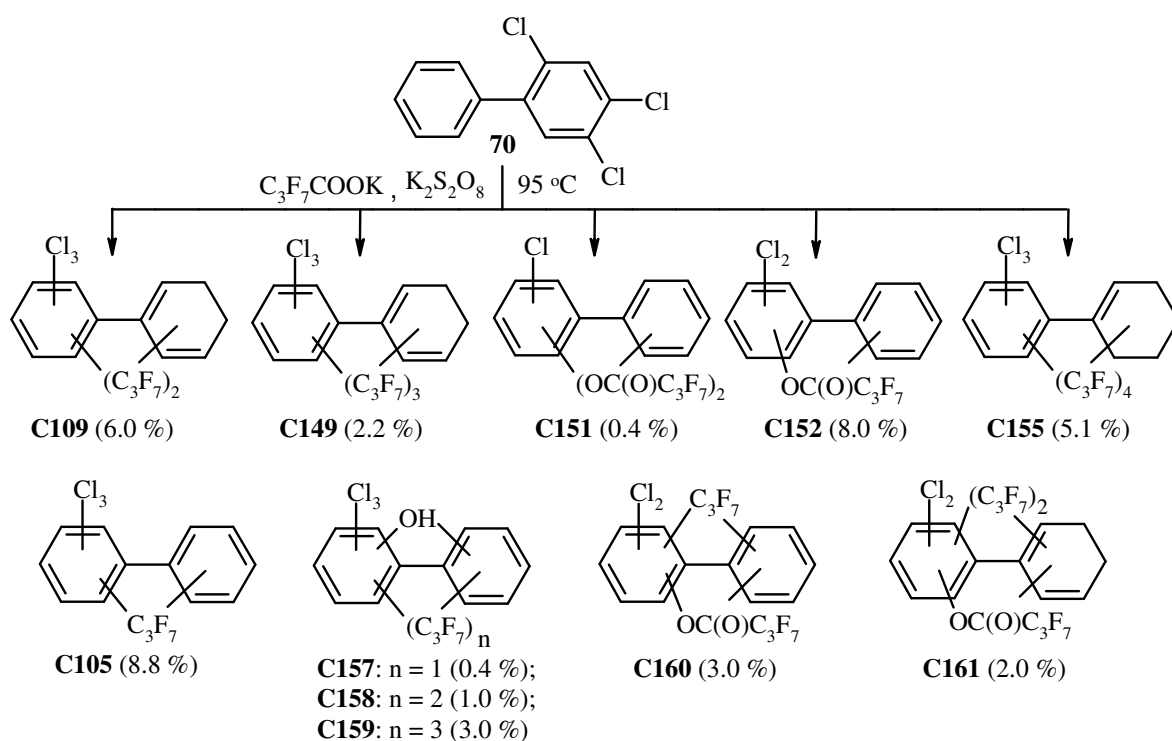
Вероятно, низкая реакционная способность смеси «Трихлорбифенил» **C79** объясняется специфичностью строения отдельных конгенов, входящих в состав данной смеси. Логично предположить, что конгены ПХБ, собравшие все атомы хлора в одном кольце бифенильной структуры, будут более реакционноспособными, как это показано на примере дихлорбифенила **67** (стр. 185, 186).

Для проверки этого предположения исследовано взаимодействие 2,5,4'-трихлорбифенила (ПХБ 31) **156** (синтезирован по реакции Гомберга-Бахмана-Хея из 1,4-дихлорбензола и 4-хлоранилина) и 2,4,5-трихлорбифенила (ПХБ 29) **70** (стр. 156) с

C_3F_7COOK в присутствии $K_2S_2O_8$. По результатам взаимодействия соединения **156** установлено, что его конверсия составляет 8.7 %, а в качестве продуктов зарегистрированы только производные **C151** и **C152** с содержанием 2.1 % и 2.4 % соответственно (см. Схемы 4.11, 4.12), представляющие собой продукты с уменьшенным количеством атомов хлора по сравнению с исходным субстратом **156**.

При взаимодействии соединения **70** в аналогичных условиях конверсия исходного конгенера составляет 43.5 %. Продукты взаимодействия трихлорбифенила **70** с C_3F_7COOK в присутствии $K_2S_2O_8$ представлены на Схеме 4.12.

СХЕМА 4.12.



Основываясь на представленных данных, можно утверждать, что основной вклад в состав «Трихлорбифенила» **C79** вносят конгенеры с распределением атомов хлора в разных ароматических циклах, что и приводит к сравнительно низкой конверсии технической смеси **C79** во взаимодействии с C_3F_7COOK в присутствии $K_2S_2O_8$. Данное заключение является важным, поскольку государственный стандартный образец (ГСО) смеси «Совол» **C13** создан [132,133], а ГСО смеси «Трихлорбифенил» **C79** на сегодня отсутствует.

Попытки вовлечения технической смеси ПХБ марки «Совол» **C13** в аналогичное взаимодействие остались безуспешными: после взаимодействия с пятикратным избытком C_3F_7COOK в присутствии $K_2S_2O_8$ не зарегистрировано ни одного продукта реакции. Отметим также, что фтор-, бром- и иодбензол, а также нитробензол, анизол, мезитилен в реакциях с C_3F_7COOK в присутствии $K_2S_2O_8$ не образовали ни одного продукта. Введение в зону реакции катализаторов на основе солей переходных металлов ($CuSO_4$, $FeSO_4$, $AgNO_3$) также не способствовало какой-либо конверсии перечисленных выше моноароматических субстратов. Причины наблюдаемых результатов пока не установлены.

Отметим, что для всех синтезированных в данном разделе соединений в результате анализа в условиях ГХ-МС (70 эВ) зарегистрированы молекулярные ионы, что облегчает и делает достоверной идентификацию производных.

Заключение к главе 4

Суммируя результаты исследований этой главы, можно констатировать, что формально основным процессом, который реализуется во взаимодействии полихлорбензолов и ПХБ с C_3F_7COOK в присутствии $K_2S_2O_8$, является радикальный обмен H^\bullet на $C_3F_7^\bullet$. Ни в одном из выполненных экспериментов не зафиксировано образование перфторалкана C_6F_{14} . Усложнение исходных хлорароматических соединений за счет введения в них дополнительных фторсодержащих заместителей может способствовать затруднению процессов последующего обезвреживания смесей новых производных. Однако с этим утверждением можно поспорить.

До сих пор остается не вполне ясным вопрос о влиянии атомов фтора и фторалкильных заместителей, связанных с ароматическим ядром как $C-F$ и $C-F-Alkyl$ соответственно, на уровни токсичности органических соединений [228,229]. Представленные в этой главе методики приводят к образованию соединений с перфторалкильными радикалами, которые обладают меньшей стабильностью по сравнению с соединениями, содержащими связь $C_{Ar}-F$ [230]. Важнейшими характеристиками этих продуктов являются также индексы расположения заместителей в ароматических циклах, что определяет многие свойства соединений (стабильность, токсичность и др.). Кроме того, из литературы известны примеры синергетического влияния смесей хлор- и фторсодержащих соединений на понижение их общей

токсичности. Так, широко известные перфтороктановая кислота (PFOS), триклозан и 2,4,6-трихлорфенол характеризуются сравнительно высокой токсичностью. В индивидуальном виде или в составе бинарных смесей эти соединения существенно тормозят рост зеленых водорослей *Pseudokirchneriella subcapitata*, а их тройная смесь практически не препятствует росту живых организмов [231]. Другой пример – это мягкий гидролиз 2-трифторметилфенола до салициловой кислоты в воде, приводящий к протеканию процесса самоочищения воды под действием микроорганизмов [232], а используемый нами заместитель C_3F_7 по своей природе аналогичен трифторметильной группе. Для большей аргументации приведем в качестве примера известные процессы эффективной минерализации фторсодержащих карбоновых кислот под действием персульфатов в горячей воде [233] и/или деструкции перфтороктаноата и перфтороктансульфоната в условиях фотолиза в присутствии гуминовых кислот [234]. В обоих случаях процесс деградации указанных фторорганических соединений первоначально основан на реакции дефторирования, протекающей в алкильной цепи исходного реагента.

Приведенные данные показывают, что введение перфторалкильных заместителей в молекулы хлорароматических соединений создает новые возможности для снижения в них содержания хлора. Разработанные методики могут быть использованы для снижения токсичности хлорароматических загрязнителей и как стадия подготовки СОЗ для дальнейшего разрушения, например, микробиологическими методами.

ГЛАВА 5. О ПРАКТИЧЕСКОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ

5.1. Биологическая деструкция производных полихлорбифенилов

В настоящее время биологические методы уничтожения техногенных ПХБ приобретают все большее значение в связи с селекцией новых эффективных штаммов-деструкторов. Наиболее успешными исследованиями в области биодеструкции ПХБ являются работы, связанные с использованием низкохлорированных конгенов ПХБ [235-240]. По их результатам установлено, что биоразлагаемость конгенов ПХБ увеличивается с уменьшением количества атомов хлора в начальных субстратах.

Необходимо отметить, что анаэробные условия разложения конгенов ПХБ приводят к восстановительному дегалогенированию части атомов хлора в структурах ПХБ, а аэробные – к деструкции начальных субстратов, как правило, до (полихлор)бензойных и (полихлор)пентандиеновых кислот [238-240]. Следовательно, анаэробные условия биодеструкции ПХБ можно считать менее перспективными по сравнению с аэробными, поскольку они способствуют лишь частичному обезвреживанию ПХБ, снижая их степень хлорирования. В то же время, аэробные условия разложения ПХБ, приводя к более низкомолекулярным продуктам биоконверсии техногенных соединений, имеют ряд недостатков: известные штаммы-деструкторы способны разлагать (полихлор)пентандиеновые кислоты до продуктов основного обмена клетки, но не все из них могут утилизировать (полихлор)бензойные кислоты [238]. Так, штаммами, способными к минерализации (полихлор)бензойных кислот, являются: *Pseudomonas cepacia* P166, *Burkholderia* sp. SK-3, *Enterobacter* sp. SA-2, *Pseudomonas* sp. SA-6, *Ralstonia* sp. SA-4, *Microbacterium* sp. B51 [241-244] и др.

Практически все успешно выполненные исследования по микробиологической деструкции конгенов ПХБ относятся к низко- или среднехлорированным бифенилам. С увеличением числа атомов хлора в структурах ПХБ гидрофобность последних возрастает, что делает техногенные соединения недоступными для бактериальных штаммов, жизнедеятельность которых осуществляется в водных средах. Однако и эту

проблему пытаются решать с помощью подбора ПАВ, способных к переводу более гидрофобных средне- и высокохлорированных конгенов ПХБ в водные среды, с целью создания устойчивых эмульсий, доступных для эффективной работы бактерий [245,246].

По нашему мнению, одно из решений проблемы доступности конгенов ПХБ для микробиологической деструкции – это их функционализация (предподготовка) посредством реагентных методов, которые приводят к уменьшению количеств атомов хлора в ароматических молекулах, снижая уровни их гидрофобности. К таким химическим методам относятся, прежде всего, процессы нуклеофильного замещения, описанные в настоящей работе. По их результатам установлено, что в зависимости от нуклеофила возможно получение как водорастворимых производных, так и не растворимых в воде.

Водорастворимые производные ПХБ могут подвергаться микробиологической деструкции без дальнейшей подготовки, а для нерастворимых в воде производных ПХБ требуется подбор ПАВ для образования устойчивой водной эмульсии. Определяющим условием для успешной бактериальной деградации производных ПХБ является выбор эффективного штамма бактерий.

В последнее десятилетие исследования уральских микробиологов (ИЭГМ УрО РАН) привели к селекции новых бактериальных штаммов семейства *Rhodococcus* с уникальными деградативными характеристиками, способных разлагать ПХБ до нетоксичных соединений [239,244,247]. Кроме того, выведенный сравнительно недавно штамм *Rhodococcus wratislaviensis* KT112-7 (*R. wratislaviensis* KT112-7) показал неплохие результаты в процессе микробиологической деструкции нерастворимой в воде смеси гидроксипроизводных ПХБ [248]. По результатам бактериальной деструкции установлено отсутствие накопления опасных для окружающей среды соединений.

Другие исследования по проблемам бактериальной деструкции производных ПХБ в литературе практически отсутствуют.

5.1.1. Биоразложение водорастворимых производных полихлорбифенилов

В разделе 2.5.1. (стр. 137-140) представлены данные о синтезе водорастворимых смесей соединений **C19** и **C20**, полученных в результате взаимодействия технического продукта марки «Совол» **C13** с ПЭГ-4 (обозначим их как [**C19,C20**]_{ПЭГ-4}) или ПЭГ-22

(обозначим их как [C19,C20]_{ПЭГ-22}) в присутствии щелочи (Схема 2.6, стр. 138). Продукты C19 представляют собой (полиэтиленгликолокси)полихлорбифенилы, а C20 – гидроксиполихлорбифенилы. В обоих случаях неизменными в условиях реакции остались некоторые тетрахлорбифенилы (ПХБ 44, ПХБ 49, ПХБ 52, ПХБ 47) и частично трихлорбифенил ПХБ 28, а в случае ПЭГ-4 еще и тетрахлорированный конгенер ПХБ 66 и пентахлорбифенил ПХБ 95 (Таблица 2.13, стр. 122, 123; Рисунок 2.10, стр. 138; Рисунок 2.11, стр. 139).

Бактериальную деструкцию производных [C19,C20]_{ПЭГ-4} и [C19,C20]_{ПЭГ-22} проводили с помощью штамма-деструктора *R. wratislaviensis* KT112-7 в эксперименте с «отмытыми» клетками [184,249] (*совместно с сотрудниками Института экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН: к.б.н. Д.О. Егоровой, чл.-корр. В.А. Демаковым*). Продукты [C19,C20]_{ПЭГ-4} и [C19,C20]_{ПЭГ-22} в виде водного раствора вносили во флаконы с бактериальной культурой до конечной концентрации 0,3 мг/мл и 0,6 мг/мл соответственно, инкубировали на термостатируемой качалке при 28 °С в течение 5 сут. Пробы для анализа эффективности бактериальной деструкции отбирали сразу после внесения производных [C19,C20]_{ПЭГ-4} и [C19,C20]_{ПЭГ-22}, а также на 1, 3 и 5 сут. Качественный и количественный состав проб устанавливали с использованием ГХ-ПВД и ГХ-МС.

При анализе методом ГХ-МС культуральной жидкости установлено, что штамм *R. wratislaviensis* KT112-7 осуществляет деструкцию всех компонентов смеси [C19,C20]_{ПЭГ-4}. Через 24 ч инкубации отмечалась 100 %-ная деструкция (полиэтиленгликолокси)производных C19, пентахлорбифениолов C20, зафиксировано присутствие следовых количеств ПХБ 49, ПХБ 52 и тетрахлорбифениолов C20. К концу 5 сут культивирования полихлорбифенилолы C20 из первоначальной смеси [C19,C20]_{ПЭГ-4} не регистрировались, а деструкция остаточных конгенов ПХБ составила 90 % (остаточное количество ПХБ в культуральной среде составляло 0,0088±0,004 мг/мл) (Рисунок 5.1).

Отметим, что тетрахлорбифенилы ПХБ 49 и ПХБ 52, содержащиеся в первоначальной смеси [C19,C20]_{ПЭГ-4} как непрореагировавшие с ПЭГ-4 конгенеры, являются наиболее устойчивыми к микробной атаке, так как содержат заместители в *орто*- и *мета*-положениях. Однако динамика их убыли свидетельствует о способности штамма *R. wratislaviensis* KT112-7 осуществлять трансформацию данных конгенов. По

уровню деструкции ПХБ 49 и ПХБ 52 штамм *R. wratislaviensis* KT112-7 не уступает штаммам рода *Rhodococcus*, исследованным ранее, и превосходит известные штаммы-деструкторы [239,250-253].

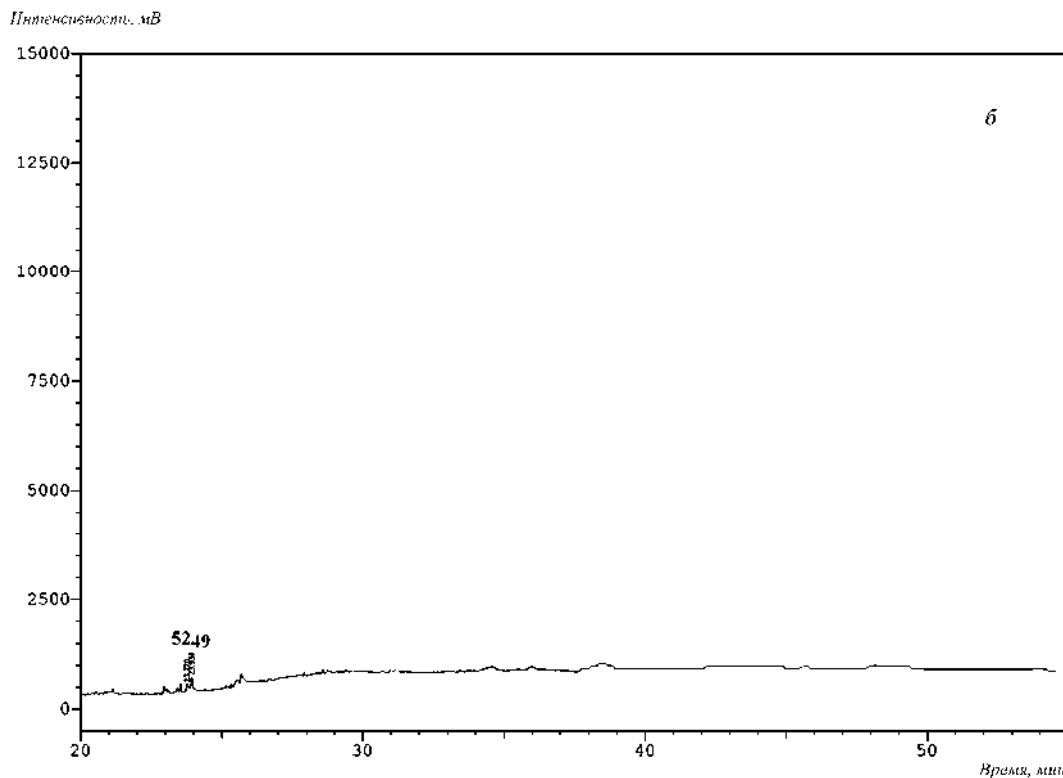


Рис. 5.1. Хроматограмма продуктов бактериальной деструкции смеси [C19,C20]_{ПЭГ-4} через 5 сут.

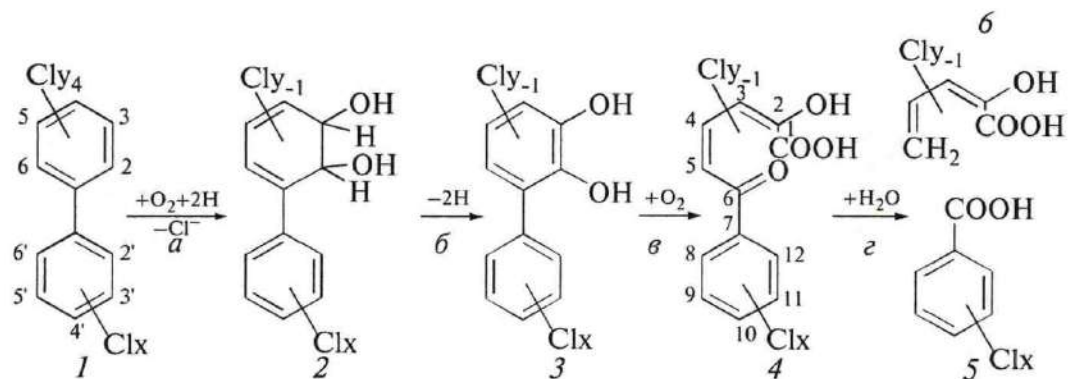
Количественное содержание непрореагировавших с ПЭГ-4 конгенов ПХБ и полихлорбифениолов C20 из смеси [C19,C20]_{ПЭГ-4} (Таблица 5.1) позволяло предположить, что при бактериальной деструкции в среде будут накапливаться промежуточные соединения, характерные для классического пути аэробной бактериальной трансформации данных групп веществ [238,239,250,254].

Таблица 5.1. Состав смесей [C19,C20]_{ПЭГ-4} и [C19,C20]_{ПЭГ-22}.

Смесь	Концентрация компонентов смесей, подвергнутых бактериальной деструкции, мг/мл			Концентрация смеси для бактериальной деструкции, мг/мл
	ПХБ	C19	C20	
[C19,C20] _{ПЭГ-4}	0,090 ± 0,001	0,126 ± 0,001	0,084 ± 0,002	0,300 ± 0,002
[C19,C20] _{ПЭГ-22}	0,060 ± 0,002	0,443 ± 0,003	0,097 ± 0,002	0,600 ± 0,003

Известно, что при аэробном разложении под действием бактериальных ферментов происходит окисление молекулы бифенила или его хлорированных производных с последовательным образованием ряда соединений, когда в итоге образуются молекулы хлорированных пентандиеновой и бензойной кислот [238,239,250,254] (Схема 5.1, приведена в авторской редакции из статьи [239]). Однако в результате спектрофотометрического анализа культуральной жидкости наличие каких-либо перечисленных выше продуктов разложения установлено не было, но отмечено накопление ионов хлора (Cl⁻) (0,39±0,02 мМ на 3 сут эксперимента, 0,83±0,03 мМ – на 5 сут). Согласно результатам элементного анализа, смесь [C19,C20]_{ПЭГ-4} содержит 13.58 % элемента Cl. С учетом количества смеси [C19,C20]_{ПЭГ-4}, использованной для деструкции, максимальное количество ионов хлора в среде при полном разложении и дехлорировании смеси должно составить 1,15 мМ. Несмотря на то, что к концу эксперимента количество Cl⁻ в среде ниже, чем максимально возможное, полученный результат позволяет предположить, что при разложении компонентов смеси [C19,C20]_{ПЭГ-4} не происходит накопления хлорированных продуктов. Разница между выделенным количеством ионов хлора и содержащимся в смеси [C19,C20]_{ПЭГ-4} обусловлена тем, что часть атомов хлора еще связана в молекулах ПХБ 49 и ПХБ 52.

СХЕМА 5.1.



Смесь [C19,C20]_{ПЭГ-22} также была подвергнута бактериальной деструкции. Уже через 1 сут культивирования смеси [C19,C20]_{ПЭГ-22} со штаммом *R. wratislaviensis* КТ112-7 происходит изменение состава смеси, что следует из анализа ГХ-ПИД и ГХ-МС, а через 5 сут фиксируются лишь следовые количества полихлорбифениололов **C20** и непрореагировавших с ПЭГ-22 конгенов ПХБ (Рисунок 5.2).

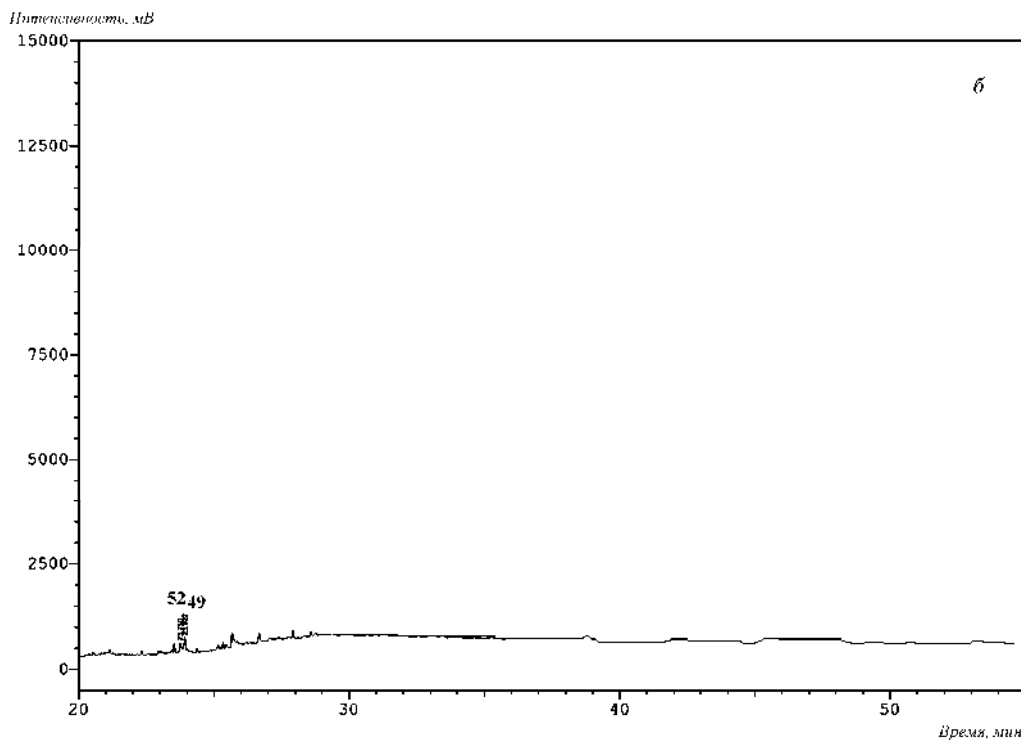


Рис. 5.2. Хроматограмма продуктов бактериальной деструкции смеси [C19,C20]_{ПЭГ-22} через 5 сут.

Отметим, как и в случае деструкции смеси [C19,C20]_{ПЭГ-4}, в культуральной среде не были зафиксированы промежуточные продукты бактериального разложения всех компонентов смеси [C19,C20]_{ПЭГ-22}. Установлено накопление СГ ($1,38 \pm 0,02$ мМ на 3 сут культивирования, $1,65 \pm 0,02$ мМ – на 5 сут). Количество свободных СГ, таким образом, приближается к максимально возможному при полном дехлорировании смеси [C19,C20]_{ПЭГ-22} (по данным элементного анализа содержание элемента СГ в смеси [C19,C20]_{ПЭГ-22} составляет 10.41 %, в использованном количестве смеси [C19,C20]_{ПЭГ-22} – 1.76 мМ). Так как незначительная часть СГ к концу эксперимента еще находится в составе молекул ПХБ 49 и ПХБ 52, можно предположить, что разложение всех компонентов смеси сопровождается дехлорированием и не приводит к образованию хлорзамещенных соединений.

Таким образом, в результате использования деградационного потенциала штамма *R. wratislaviensis* KT112-7 удалось практически полностью утилизировать производные технических ПХБ – смеси [C19,C20]_{ПЭГ-4} и [C19,C20]_{ПЭГ-22}.

По результатам установлено, что уровень бактериальной деструкции остаточных ПХБ в смеси [C19,C20]_{ПЭГ-22} выше, чем при разложении аналогичных конгенов ПХБ смеси [C19,C20]_{ПЭГ-4}. Наиболее активно разлагаются конгены ПХБ, содержащие в одном из ароматических циклов заместители в *орто*- и *пара*-положениях (ПХБ 47, ПХБ 66). Они проявили 100 %-ную деструкцию за 5 сут, а конверсия наиболее устойчивых к бактериальному разложению ПХБ 49 и ПХБ 52 к концу эксперимента составила 95 %. Полученный результат, вероятно, обусловлен тем, что концентрация ПХБ в смеси [C19,C20]_{ПЭГ-22} ниже (примерно 2/3 от количества ПХБ из смеси [C19,C20]_{ПЭГ-4}) (Таблица 5.1, стр. 195), и соответственно уровень токсичности этой смеси для бактериальной культуры также ниже. Сравнение с литературными данными показывает, что штамм *R. wratislaviensis* KT112-7 осуществляет разложение всех тетрахлорированных бифенилов, представленных в смесях [C19,C20]_{ПЭГ-4} и [C19,C20]_{ПЭГ-22}, эффективнее, чем известные штаммы-деструкторы ПХБ рода *Rhodococcus* [239,250-253].

В литературе представлены лишь единичные исследования по разложению моно- и дихлорбифениолов бактериальными штаммами. В исследовании [254] показана способность бифенилдиоксигеназ (фермента, осуществляющего первую реакцию окисления замещенных бифенилов), выделенных из штаммов *Burkholderia* sp. LB400 и

Comamonas testosteroni В-356, осуществлять окисление незамещенного кольца 3-хлорбифенил-2-ола, 5-хлорбифенил-2-ола и 3,5-дихлорбифенил-2-ола [254]. В связи с этим, полученные нами данные об активности штамма *R. wratislaviensis* КТ112-7 к средне- и высоко замещенным полихлорбифенилолам представляют значительный интерес и позволяют предположить, что штамм *R. wratislaviensis* КТ112-7 может быть использован для разложения/удаления из почвы низко- и среднехлорированных бифениолов.

5.1.2. Биоразложение нерастворимых в воде производных полихлорбифенилов

В разделе 2.4.1. (стр. 118, 119) представлены сведения о синтезе смеси производных **C14, C16, C17**, полученной в результате взаимодействия технического продукта «Совол» **C13** с 2-АЭ при 110 °С (Схема 2.3, стр. 118; Рисунок 2.8, стр. 119; Таблица 2.13, стр. 122). Продукты **C14** представляют собой (2-аминоэтокси)полихлорбифенилы, соединения **C16** – гидроксипроизводные ПХБ, а **C17** – гидрокси(2-аминоэтокси)полихлорбифенилы. Полученная смесь **C14, C16, C17** содержала также непрореагировавшие тетра- и пентахлорбифенилы из смеси **C13**.

Синтезированная смесь продуктов **C14, C16, C17** представляет собой аморфную вязкую массу коричневого цвета, нерастворимую в воде, несмотря на обилие продуктов с гидрофильными НО-группами **C16, C17**.

Для переноса смеси соединений **C14, C16, C17** в водную среду с целью последующей микробиологической деструкции под действием штамма *R. wratislaviensis* КТ112-7 применено две методики [180]. Первая из них состоит в первоначальном растворении навески соединений **C14, C16, C17** в ацетоне и последующем внесении ацетонового раствора в среду обитания бактериального штамма. Вторая методика связана с подбором ПАВ для образования устойчивой эмульсии смеси соединений **C14, C16, C17** в водной среде.

Результаты первой методики. При реализации первой методики достигнута 100 %-ная деструкция смеси продуктов **C14, C16, C17** за 14 сут. Методом ГХ-ПВД установлено, что штамм *R. wratislaviensis* КТ112-7 в первую очередь разрушает производные с аминоксигруппой **C14** и **C17**, так как характерные для них пики не регистрируются на хроматограмме уже на 4 сут эксперимента. В последующие сутки происходит разложение непрореагировавших тетра- и пентахлорбифенилов, а также

гидроксиполихлорбифенилов **C16**. В качестве примера на Рисунке 5.3 представлено изменение содержания компонентов начальной смеси после деструкции на 7 и 14 сут.

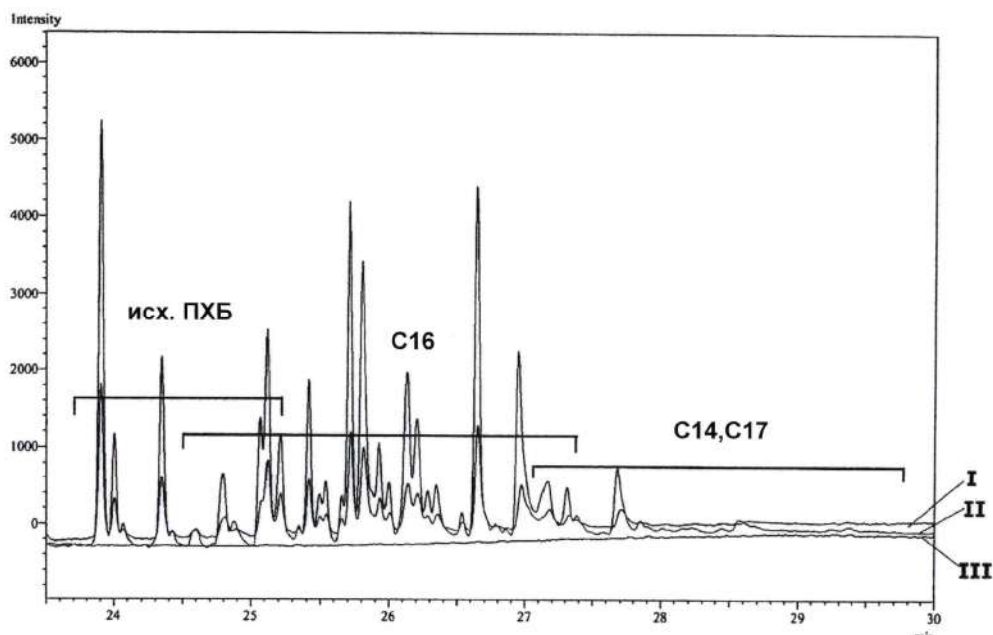


Рис. 5.3. Хроматограммы анализа экстрактов соединений **C14,C16,C17** после микробиологической деструкции: 0 сут (I), 7 сут (II), 14 сут (III).

Динамика убыли используемой для биоразложения смеси соединений **C14,C16,C17** имеет вид вогнутой кривой с величиной достоверности аппроксимации 0.99, а удельная скорость деструкции составляет 0.033 (мг/мл)/сут (Рисунок 5.4). В большинстве случаев, динамика убыли труднодоступных субстратов при бактериальной деструкции описывается экспоненциальной кривой, а в среде обнаруживаются остаточные количества разлагаемых соединений [255,256]. Примеры микробиологической деструкции соединений, подобных смеси продуктов **C14,C16,C17**, в литературе не найдены.

Методом ВЭЖХ и спектрофотометрии установлено, что в продуктах бактериальной деструкции смеси соединений **C14,C16,C17** присутствуют хлор- и гидроксизамещенные бензойные кислоты, а также катехол. Известно, что гидроксibenзойные кислоты и катехол являются промежуточными соединениями при микробном разложении хлорбензойных кислот [257].

Полученные результаты позволяют предположить, что при разложении смеси продуктов **C14,C16,C17** штаммом *R. wratislaviensis* KT112-7 соединения, токсичные для окружающей среды, не накапливаются.

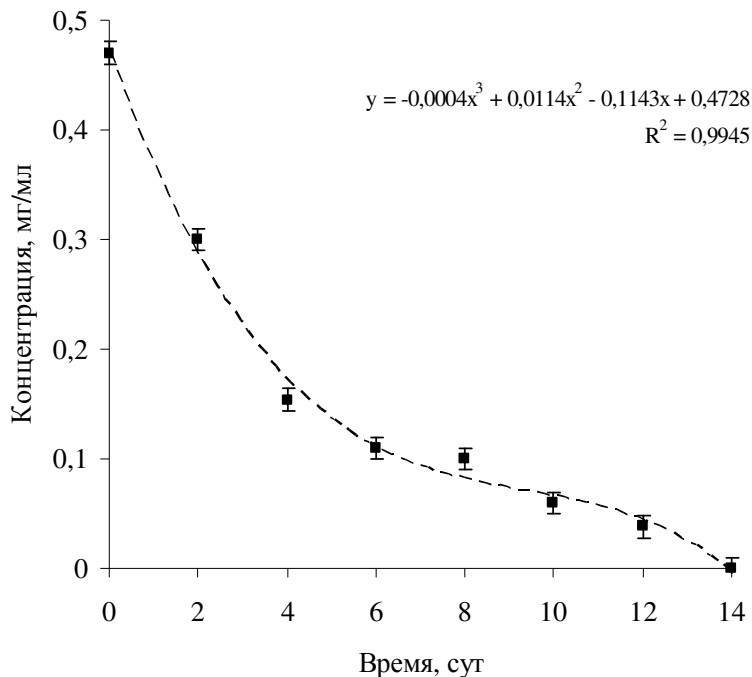


Рис. 5.4. Динамика разложения смеси продуктов **C14,C16,C17** штаммом-деструктором *R. wratislaviensis* KT112-7 (первая методика).

Результаты второй методики. В литературе отсутствуют сведения о применении ПАВ для эмульгирования (суспендирования) производных ПХБ в воде, а данные, касающиеся перевода самих ПХБ в водные среды, достаточно обширны. Особое внимание уделяется использованию коммерчески доступных ПАВ. При этом приоритетное место среди ионогенных и неионогенных ПАВ не установлено, а используемые количества ПАВ (по массе) всегда более высокие (на 1-2 порядка), чем количества ПХБ, подвергшихся последующей биodeградации.

В исследовании [246] показано, что ионогенные ПАВ (алкил(алкилен)сульфонаты натрия: Hostapur SAS 60, Nansa LSS 38/AS) по сравнению с неионогенными ((алкилфенокси)полиэтоксиганолы: Igepal CO-630, Igepal CO-080; сложные эфиры карбоновых кислот: Sorbax РМО-20 и др.), хуже вымывают конгенеры ПХБ из почвы, но способствуют их большей биodeградации. В работе [258] установлено, что из трех

неионогенных ПАВ наибольшим эффектом для целей биодеструкции ПХБ обладает Tween 80 (моноолеат (полиэтоксигликоль)сорбитола) по сравнению с Tergitol NP и Triton X-100 (аналоги Igepal).

В настоящей работе в качестве ПАВ для создания стабильной эмульсии производных **C14,C16,C17** в воде использованы также коммерческие ПАВ. Установлено, что такие ПАВ как неолы (оксиэтилированные нонилфенолы марок АФ 9-4, АФ 9-6, АФ 9-9, АФ 9-10, АФ 9-12), сульфонол (алкилсульфонат натрия) и Berol LFG 61 (смесь гексилгликозида и 2-этилгексанолэтоксилата), использованные в 20-30-кратном избытке, являются неэффективными для перевода смеси соединений **C14,C16,C17** в воду. Единственным, экспериментально найденным, положительным решением является использование комбинированного ПАВ, состоящего из сульфонола и Berol LFG 61 (соотношение 1:2.5 по массе). При этом массовый избыток смеси ПАВ составляет 8.2 раза по сравнению с навеской смеси **C14,C16,C17**, а полученная стабильная эмульсия представляет собой слегка мутную жидкость.

В результате разложения полученной эмульсии штаммом *R. wratislaviensis* KT112-7 концентрация смеси **C14,C16,C17** в культуральной среде понизилась на 85 % за 14 сут (Рисунок 5.5). При этом установлено, что происходит разложение не только смеси продуктов **C14,C16,C17**, но также присутствующих непрореагировавших конгенов ПХБ и ПАВ. Динамика убыли смешанного ПАВ описывается экспоненциальной кривой (величина достоверности аппроксимации 0.94), тогда как динамика убыли смеси соединений **C14,C16,C17** носит линейный характер (величина достоверности аппроксимации 0.99). Вероятно, изменение тенденции убыли исследуемых соединений связано с появлением дополнительного источника углерода для бактериальных клеток в виде представленных в эмульсии ПАВ. При этом скорость деструкции ПАВ штаммом *R. wratislaviensis* KT112-7 составляет 0.09 (мг/мл)/сут, что на порядок выше скорости деструкции смеси соединений **C14,C16,C17** в составе эмульсии (0.009(мг/мл)/сут). Полученный результат свидетельствует о том, что использованная в качестве ПАВ смесь сульфонола и Berol LFG 61 для штамма *R. wratislaviensis* KT112-7 является более доступным субстратом, чем смесь продуктов **C14,C16,C17**.

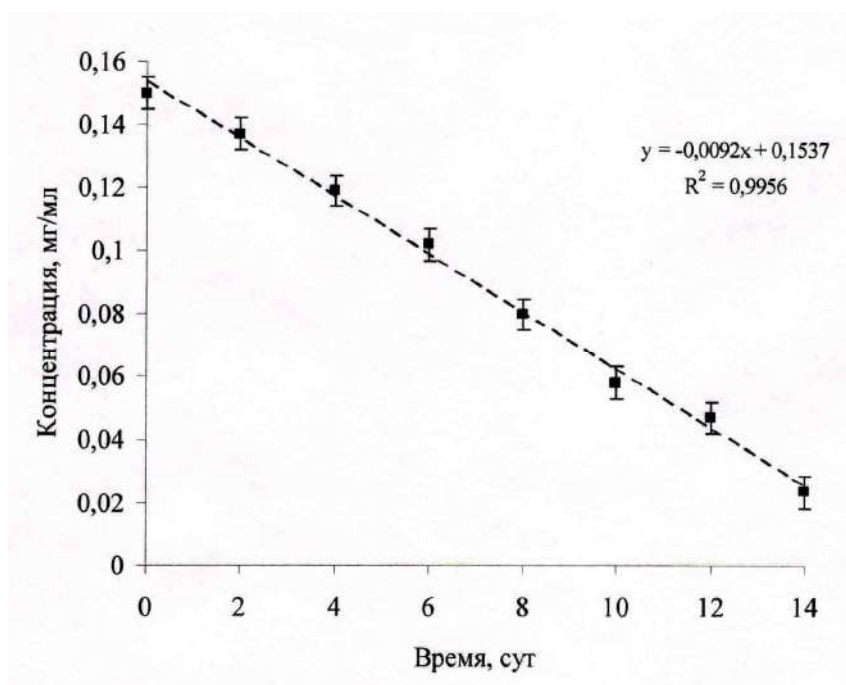


Рис. 5.5. Динамика разложения смеси продуктов C14,C16,C17 штаммом-деструктором *R. wratislaviensis* KT112-7 (вторая методика).

Аналогичный эффект отмечен при разложении ди-, три-, тетра-, пента- и гексахлорбифенилов штаммами *Burkholderia xenovorans* LB400, *Ralstonia eutropha* H850 и *Rhodococcus globerulus* MB1 в присутствии Triton X-100 [259], который негативно влияет на рост штаммов-деструкторов, что, вероятно, и служит причиной снижения их деградационной активности по отношению к исследуемым ПХБ. В нашем случае, торможение процессов биодеструкции соединений C14,C16,C17, вероятно, обусловлено низкой активацией ферментативных систем, ответственных за разложение ПХБ и их производных, в связи с мощной активацией ферментативного потенциала штамма *R. wratislaviensis* KT112-7 по отношению к смеси ПАВ.

Таким образом, представленные результаты показывают потенциальную возможность подбора эффективных ПАВ для разных типов производных на основе техногенных ПХБ. Высокое значение таких исследований обусловлено тенденциями быстрого развития химических методов переработки ПХБ, в результате которых образуются продукты, более доступные для микробиологической деструкции, чем высокохлорированные конгенеры ПХБ.

5.2. Присадки к промышленным маслам

Необходимым условием для возможного использования новых материалов является проверка их токсичности и установление класса опасности. С этой целью в Федеральном государственном учреждении здравоохранения «Центр гигиены и эпидемиологии в Свердловской области» (г. Екатеринбург) определена LD_{50} смеси [C19,C20]_{ПЭГ-22}. Испытания проведены на крысах при пероральном введении смеси [C19,C20]_{ПЭГ-22}. По результатам двух опытов (протоколы №№ 971, 980 от 29.09.2009 г.) установлено, что LD_{50} указанных продуктов [C19,C20]_{ПЭГ-22} составляет > 5200 мг/кг (Рисунки 5.6, 5.7). Согласно ГОСТ 12.1.007-76 смесь [C19,C20]_{ПЭГ-22} является малоопасным продуктом (4 класс опасности).

Продукты [C19,C20]_{ПЭГ-22} хорошо растворяются в воде (стр. 192, 193), но являются ограниченно растворимыми в жидкостях углеводородной природы, что позволяет предложить их в качестве добавок, улучшающих трибологические свойства промышленных масел. В связи с этим приготовленные 1 %-, 2 %- и 3 %-ные растворы смеси [C19,C20]_{ПЭГ-22} в промышленном масле И-20А исследованы по ГОСТ 9490-75 «Методы определения трибологических характеристик на четырехшариковой машине», определены нагрузка сваривания и диаметр пятна износа (Таблица 5.2) [260] (совместно с сотрудниками Института машиноведения УрО РАН: инж. Е.Б. Трушиной, д.т.н. С.В. Смирновым).

Таблица 5.2. Данные о нагрузке сваривания и диаметре пятна износа растворов смеси [C19,C20]_{ПЭГ-22} в промышленном масле И-20А (по ГОСТ 9490-75).

№ № п./п.	Состав раствора (И-20А : [C19,C20] _{ПЭГ-22}), %	Нагрузка сваривания, Н	Диаметр пятна износа, мм ^а
1.	100 : 0	1120	0.7607
2.	99 : 1	1190	0.6673
3.	98 : 2	1410	0.6487
4.	97 : 3	1500	0.5950

^а по результатам четырех параллельных измерений

Анализ данных Таблицы 5.2 показывает, что с увеличением в растворах доли смеси [C19,C20]_{ПЭГ-22} улучшаются трибологические параметры: увеличивается нагрузка

сваривания и уменьшается диаметр пятна износа. В случае 3 %-ного раствора смеси [C19,C20]_{ПЭГ-22} в масле И-20А первый параметр улучшается более чем на 30 %, а второй – примерно на четверть.

Положительной стороной применения производных [C19,C20]_{ПЭГ-22} в качестве присадок к маслам является не только ресурсосберегающий эффект, но и то обстоятельство, что при несанкционированном попадании этих производных ПХБ в окружающую среду, в частности при проливе в почву, они подвергнутся бактериальной деструкции (стр. 192-198).

Лист 1:

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
Федеральное государственное учреждение здравоохранения
«Центр гигиены и эпидемиологии в Свердловской области»
Аккредитованный Испытательный лабораторный центр

пер.Отдельный, 3, г.Екатеринбург, 620078 тел. (343) 374-13-79; факс (343) 374-47-03
ОКПО 01944619 ОГРН 1056603530510 ИНН/КПП 6670081969/667001001
УФК по Свердловской области л/сч 03621794560 р/сч 40503810400001000060
в ГРКЦ ГУ Банка России по Свердловской обл. г.Екатеринбург БИК 046577001

АТТЕСТАТ "Системы" № ГСЭН.RU.ЦОА.069

от 30 мая 2008 г.

зарегистрирован в Госреестре

№ РОСС.RU.0001.510116 от 30 мая 2008 г.

Действителен до 30 мая 2013 года

УТВЕРЖДАЮ

и.о.Зам.главного врача ФГУ «Центр гигиены и эпидемиологии в Свердловской области»,
Зам. Руководителя ИЛЦ

В. Чистяков:

2009 г.



**ПРОТОКОЛ
ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ**
№ 971 от 29 сентября 2009 г.

1. Наименование предприятия, организации (заявитель): Учреждение Российской академии наук Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН

2. Юридический адрес: г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/ ул. Академическая, 22/20

3. Наименование образца (пробы), дата изготовления: Ди(полиоксизтилен(22)-w-ол) трихлорбифенилы №1

4. Изготовитель (фирма, предприятие, организация): Учреждение Российской академии наук Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/ ул. Академическая, 22/20
страна: РОССИЯ

5. Место отбора: Учреждение Российской академии наук Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/ ул. Академическая, 22/20

6. Время и дата отбора: 9 час. 00 мин. 14 сентября 2009 г.

Ф.И.О., должность: Ентус В.А. зав. отделом

Условия доставки: соответствуют НД

Доставлен в ИЛЦ: 10 час. 00 мин. 14 сентября 2009 г.

7. Средства измерений:

№ п/п	Тип прибора	Заводской номер	№ свидетельства о поверке	Срок действия
1	весы лабораторные ВЛТЭ-500	A108	144676	05.08.2010

8. Дополнительные сведения: Экспертиза

9. НД на продукцию:

10. НД, регламентирующие объем лабораторных исследований и их оценку:

МУ 2.2.2.1844-04 "Санитарно-эпидемиологическая экспертиза продукции нефтепереработки и нефтехимии"

11. Код образца (пробы): 10.9.971 1

Лист 2:

№№ п/п	Определяемые показатели	Единицы измерения	Результаты исследований	Величина допустимого уровня	НД на методы исследований
1	2	3	4	5	6
ТОКСИКОЛОГО-ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ					
Образец поступил 14.09.2009 10:10					
Регистрационный № пробы 971 в журнале; № 971 протокола испытаний;					
дата начала исследований 21.09.2009 дата выдачи результата 29.09.2009 08:32					
1	ЛД 50 (острая токсичность при пероральном введении)	мг/кг	более 5200	не норм.	МУ 1.1.578-96, МУ 2163-80

Ф.И.О., должность лица, ответственного за оформление протокола: Ентус В.А. зав. отделом

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

Средняя смертельная доза при пероральном введении лабораторным животным пробы из образца № 971 Ди(полиоксизтилен(22)-w-ол) трихлорбифенилы №1 более 5200мг/кг.

Специалист, ответственный за заключение:  Ентус В.А. зав. отделом

Рис. 5.6. Протокол лабораторных испытаний № 971 смеси [C19,C20]_{пэг-22} (на двух листах).

Лист 1:

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
Федеральное государственное учреждение здравоохранения
«Центр гигиены и эпидемиологии в Свердловской области»
Аккредитованный Испытательный лабораторный центр

пер.Отдельный, 3, г.Екатеринбург, 620078 тел. (343) 374-13-79; факс (343) 374-47-03
ОКПО 01944619 ОГРН 1056603530510 ИНН/КПП 6670081969/667001001
УФК по Свердловской области л/сч 03621794560 р/сч 40503810400001000060
в ГРКЦ ГУ Банка России по Свердловской обл. г.Екатеринбург БИК 046577001

АТТЕСТАТ "Системы" № ГСЭН.RU.ЦОА.069

от 30 мая 2008 г.

зарегистрирован в Госреестре

№ РОСС.RU.0001.510116 от 30 мая 2008 г.

Действителен до 30 мая 2013 года

УТВЕРЖДАЮ

и.о.Зам.главного врача ФГУ «Центр гигиены

и эпидемиологии в Свердловской области»,

Зам. Рубцова А.В.

В.В. Чистякова

2009 г.



**ПРОТОКОЛ
ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ**
№ 980 от 29 сентября 2009 г.

1. Наименование предприятия, организации (заявитель): Учреждение Российской академии наук Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН

2. Юридический адрес: г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/ ул. Академическая, 22/20

3. Наименование образца (пробы), дата изготовления: Ди(полиоксидилен(22)-w-ол) трихлорбифенилы №2

4. Изготовитель (фирма, предприятие, организация): Учреждение Российской академии наук Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/ ул. Академическая, 22/20
страна: РОССИЯ

5. Место отбора: Учреждение Российской академии наук Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/ ул. Академическая, 22/20

6. Время и дата отбора: 9 час. 00 мин. 14 сентября 2009 г.

Ф.И.О., должность: Ентус В.А. зав. отделом

Условия доставки: соответствуют НД

Доставлен в ИЛЦ: 10 час. 00 мин. 14 сентября 2009 г.

7. Средства измерений:

№ п/п	Тип прибора	Заводской номер	№ свидетельства о поверке	Срок действия
1	весы лабораторные ВЛТЭ-500	A108	144676	05.08.2010

8. Дополнительные сведения: Экспертиза

9. НД на продукцию:

10. НД, регламентирующие объем лабораторных исследований и их оценку:

МУ 2.2.2.1844-04 "Санитарно-эпидемиологическая экспертиза продукции нефтепереработки и нефтехимии"

11. Код образца (пробы): 10.9.980 1

Лист 2:

№№ п/п	Определяемые показатели	Единицы измерения	Результаты исследований	Величина допустимого уровня	НД на методы исследований
1	2	3	4	5	6
ТОКСИКОЛОГО-ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ					
Образец поступил 14.09.2009 10:10					
Регистрационный № пробы 980 в журнале; № 980 протокола испытаний; дата начала исследований 21.09.2009 дата выдачи результата 29.09.2009 08:31					
1	ЛД 50 (острая токсичность при пероральном введении)	мг/кг	более 5200	не норм.	МУ 1.1.578-96, МУ 2163-80

Ф.И.О., должность лица, ответственного за оформление протокола: Ентус В.А. зав. отделом

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

Средняя смертельная доза при пероральном введении лабораторным животным пробы из образца № 971 Ди(полиоксидилен(22)-w-ол) трихлорбифенилы №2 более 5200мг/кг

Специалист, ответственный за заключение:  Ентус В.А. зав. отделом

Рис. 5.7. Протокол лабораторных испытаний № 980 смеси [C19,C20]_{пэг-22} (на двух листах).

Заключение к главе 5

Практически все усилия международных исследовательских групп, чья работа связана с проблемами обезвреживания техногенных ПХБ, направлены либо на разработку процессов гидрохлорирования, либо на изучение процессов полной минерализации хлорароматических продуктов. Представленные в настоящей работе химические процессы с участием токсичных ПХБ являются альтернативными и пригодны как стадии предподготовки для последующего уничтожения производных ПХБ микробиологическими методами или для их захоронения (в случае получения твердых продуктов).

Предложенный в разделе 5.2 путь использования производных ПХБ как присадок к маслам также является альтернативным и требует дополнительных исследований в плане определения хронической токсичности новых производных, поскольку к настоящему времени установлена лишь острая токсичность указанных соединений.

Но в любом случае, для специалиста ПХБ представляют собой, прежде всего, ценное химическое сырье. В оставшееся время (до 2025 г.) переработку и утилизацию техногенных ПХБ следует продолжить изучать, а полученные результаты - внедрять в практику.

ГЛАВА 6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

6.1. Реактивы и материалы

В настоящей работе без предварительной очистки использованы следующие реактивы:

- **кислоты:** HCl (ос.ч., ч.д.а), H₂SO₄ (ос.ч., ч.д.а), HNO₃ (ос.ч.), перфтормасляная (C₃F₇COOH, 99 %, Alfa Aesar);
- **щелочи:** NaOH (х.ч.), KOH (х.ч.);
- **полихлорбензолы:** хлорбензол (99 %, Alfa Aesar), 1,2-дихлорбензол (х.ч), 1,4-дихлорбензол (х.ч), 1,2,4-трихлорбензол (99 %, Alfa Aesar), 1,2,3,4-тетрахлорбензол (х.ч), 1,2,4,5-тетрахлорбензол (х.ч);
- **полихлоранилины:** 3-хлоранилин (х.ч), 4-хлоранилин (х.ч), 3,4-дихлоранилин (х.ч), 2,4,5-трихлоранилин (имп., for synthesis), 2,4,6-трихлоранилин (ч);
- **спирты:** полиэтиленгликоли ЭГ (х.ч.), ДЭГ (х.ч.), ПЭГ-4 (х.ч.) и ПЭГ-1000 (Merck, 950 g/mol); неопентилгликоль (97 %, Alfa Aesar), триметилолпропан (х.ч.), 2,2,2-трифторэтанол (ТФЭ, х.ч), теломерные спирты (HCF₂CF₂CH₂OH, х.ч), (H(CF₂CF₂)₂CH₂OH, х.ч);
- **аминоэтаноламы:** диэтаноламин (х.ч.), триэтаноламин (х.ч.);
- **персульфат калия** K₂S₂O₈ (имп.);
- **оксид алюминия** Al₂O₃ (нейтральный, по Брокманну II);
- **растворители:** бензол (ч.д.а.), толуол (х.ч., ч.д.а.), хлороформ (х.ч.), гексан (х.ч.).

Технические смеси конгенов ПХБ, использованные в работе:

- марка «Трихлорбифенил» (ОСТ 6-01-24-85);
- марка «Совтол-10» (ОСТ 6-01-17-85), из которой отгоняли смесь 1,2,3- и 1,2,4-трихлорбензолов (10 мас. %) и получали марку «Совол».

i-Амилнитрит (C₅H₁₁ONO) синтезирован по известной методике [261]. Метоксид натрия (MeONa) синтезирован из металлического натрия и метилового спирта (ч), избыток спирта отогнан, остаток высушен в вакууме масляного насоса при нагревании

до 150 °С до постоянной массы. **2-Аминоэтанол** (х.ч.) перегоняли, отбирая фракцию с т.кип. 171-173 °С.

6.2. Методы анализа и оборудование

Газохроматографические условия (ГХ).

Газо-жидкостной хроматограф «Shimadzu GC-17A» с пламенно-ионизационным детектором (ПИД), кварцевой капиллярной колонкой MDN 5S (диметилполисилоксан, содержащий 5 % привитых фенильных групп, длина - 30 м, внутренний диаметр - 0.25 мм, толщина плёнки неподвижной фазы - 0.25 мкм). Газ-носитель – азот, деление потока – 1:30. Температура колонки – начальная 100 °С (изотерма 1 мин), программирование со скоростью 10 °С/мин до 200 °С и далее со скоростью 2 °С/мин до 300 °С. Температура испарителя – 250 °С, детектора – 280 °С.

Хромато-масс-спектрометрические условия (ГХ-МС).

а) Хромато-масс-спектрометр «Fisons» MD 800 с кварцевой капиллярной колонкой HP-5 (диметилполисилоксан, содержащий 5 % привитых фенильных групп, длина - 25 м, внутренний диаметр - 0.25 мм, толщина плёнки неподвижной фазы - 0.25 мкм). Газ-носитель – гелий, деление потока - 1:20. Температура колонки – начальная 100 °С (изотерма 1 мин), программирование со скоростью 10 °С/мин до 200 °С и далее со скоростью 2 °С/мин до 300 °С, температура испарителя – 250 °С. Сканирование по полному ионному току в интервале масс 20-700 а.е.м. в режиме электронной ионизации (70 эВ).

б) Газовый хроматограф-масс-спектрометр «Agilent GC 7890A MSD 5975C inert XL EI/CI» с кварцевой капиллярной колонкой HP-5 25м • 0.25мм с толщиной пленки неподвижной фазы 0.25 мкм (полидиметилсилоксан, 5% привитых фенильных групп) и квадрупольным масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МСД). Газ-носитель – гелий, деление потока - 1:50. Температура колонки начальная 100 °С (изотерма 1 мин), программирование 10 °С/мин до 200 °С и далее 2 °С/мин до 300 °С (изотерма 40 мин), температура испарителя – 250 °С, переходной камеры - 280 °С, МС-источника - 230 °С, квадруполь - 250 °С. Сканирование по полному ионному току в диапазоне масс 20-1000 а.е.м. в режиме электронной ионизации (70 эВ).

в) Газовый хромато-масс-спектрометр Trace GC Ultra DSQ II, США, с кварцевой капиллярной колонкой Thermo TR-5ms длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, толщина

пленки - 0.25 мкм (полиметилсилоксан, 5 % фенильных групп) и квадрупольным масс-спектрометрическим детектором. Начальная температура колонки - 40 °С (выдержка 3 мин), далее нагрев со скоростью 10 °С/мин, конечная температура колонки - 280 °С. Температура испарителя - 250 °С, детектора - 200 °С, переходной камеры - 200 °С. Газ-носитель - гелий, деление потока - 1:50, расход через колонку - 1.0 мл/мин. Сканирование по полному ионному току в диапазоне масс 20-1000 а.е.м. в режиме электронной ионизации (70 эВ).

Оборудование, указанное в пунктах б) и в), снабжено базой данных масс-спектров NIST05. Все количественные расчеты проведены по методу внутренней нормализации.

Препаративная ВЭЖХ была выполнена с использованием полупрепаративного жидкостного хроматографа Agilent 1200 Series, фирмы Agilent Technologies. Прибор снабжён автосамплером (900 мкл), диодно-матричным детектором (выбранная аналитическая длина волны 200 нм), коллектором фракций. Колонка: ZORBAX Eclipse XDB-C18 Semi-Preparative 9.4 мм × 250 мм, размер частиц - 5 мкм, температура колонки - комнатная. В качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрил–вода в соотношении 75:25, скорость потока подвижной фазы - 4 мл/мин, режим элюирования – изократический.

Наличие промежуточных продуктов бактериальной деструкции соединений определяли спектрофотометрически на приборе UV-Visible BioSpec-mini (Shimadzu) и методом ВЭЖХ на приборе LC-10ADvp (Shimadzu) с колонкой C18 (Supelco) (подвижная фаза – смесь ацетонитрил – 0.1%-ный H₃PO₄ (70 : 30), скорость протока – 0.70 мл/мин), как описано в исследовании [239].

ИК спектры зарегистрированы на спектрофотометре Perkin–Elmer «Spectrum One».

Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе Perkin–Elmer «CHN PE 2400». Отметим, что элементный анализ для производных смеси «Совол» **C13** рассчитывался как для производных на основе пентахлорбифенилов, поскольку смесь **C13** состоит преимущественно из тетра-, пента- и гексахлорбифенилов, а их среднее арифметическое содержание атомов хлора равно 5.

Спектры ЯМР зарегистрированы на спектрометре «Bruker DRX-400» (¹H: 400 МГц, относительно Me₄Si) в CD₃OD, CDCl₃ или (CD₃)₂CO.

Температуры плавления определены с помощью оборудования MP3 Stuart.

Структурные формулы всех синтезированных в работе соединений находятся в Приложении А.1 (стр. 302-309).

6.3. Синтез и аналитические характеристики индивидуальных конгенов ПХБ и их смесей

6.3.1. Типовая методика синтеза

Индивидуальные конгены ПХБ и их смеси синтезированы по методике из исследования [130].

К 0.025 моль полихлоранилина добавляли 0.25 моль полихлорбензола, смесь нагревали при перемешивании до 120-130°C, прикапывали в течение 1 ч 0.05 моль *i*-амилнитрита и перемешивали 18-24 ч при температуре 120-130°C. При использовании вместо полихлорбензола бензола реакционную массу перемешивали при температуре ~ 80 °C. Затем отгоняли избыток полихлорбензола (или бензола), остаток очищали с помощью колоночной хроматографии (фаза - Al₂O₃, элюент – гексан), гексан отгоняли, остаток перегоняли в вакууме масляного насоса.

В индивидуальном виде синтезированы следующие конгены:

- 2,5,3',4'-тетрахлорбифенил (ПХБ 70) **1**;
- 2,4,5,2',5'-пентахлорбифенил (ПХБ 101) **2**;
- 2,3,4,5,3',4'-гексахлорбифенил (ПХБ 156) **3**;
- 2,3,5,6,3',4'-гексахлорбифенил (ПХБ 163) **4**;
- 3-хлорбифенил (ПХБ 2) **61**;
- 3,4-дихлорбифенил (ПХБ 12) **67**;
- 2,4,5-трихлорбифенил (ПХБ 29) **70**;
- 2,4,6-трихлорбифенил (ПХБ 30) **73**;
- 2,5,4'-трихлорбифенил (ПХБ 31) **156**.

В виде смесей синтезированы следующие конгены (перечисление в смесях соответствует порядку элюирования с ГХ колонки):

- смесь 2,4,5,2',3'- (ПХБ 97) и 2,4,5,3',4'-пентахлорбифенила (ПХБ 118) **С1**;
- смесь 2,3,6,4'- (ПХБ 64), 2,3,5,4'- (ПХБ 63), 2,4,5,4'- (ПХБ 74) и 2,3,4,4'-тетрахлорбифенила (ПХБ 60) **С2**;
- смесь 2,3,6,3',4'- (ПХБ 110), 2,3,4,3',5'- (ПХБ 107), 2,4,5,3',4'- (ПХБ 118) и 2,3,4,3',4'-пентахлорбифенила (ПХБ 105) **С3**;

- смесь 2,3,6,2',4',5'- (ПХБ 149), 2,3,5,2',4',5'- (ПХБ 146), 2,4,5,2',4',5'- (ПХБ 153) и 2,3,4,2',4',5'-гексахлорбифенила (ПХБ 138) **C4**;
- смесь 2,4'-ди- (ПХБ 8), 3,4'-ди- (ПХБ 13) и 4,4'-дихлорбифенила (ПХБ 15) **C64**;
- смесь 2,4,6,2'- (ПХБ 50), 2,4,6,3'- (ПХБ 69) и 2,4,6,4'-тетрахлорбифенила (ПХБ 75) **C76**.

Реагенты для синтеза индивидуальных соединений **1-4** и смесей **C1-C4**, а также выходы продуктов представлены в Таблице 2.2 (стр. 87).

Монохлорированный конгенер **61** получен из 3-хлоранилина и бензола, выход – 36 %. Дихлорированный конгенер **67** синтезирован из 3,4-дихлоранилина и бензола, выход – 41 %. Соединение **70** синтезировано из 2,4,5-трихлоранилина и бензола, выход – 42 %. Конгенер **73** получен из 2,4,6-трихлоранилина и бензола, выход – 44 %. Соединение **156** синтезировано из 4-хлоранилина и 1,4-дихлорбензола, выход – 39 %.

Смесь **C64** выделена после взаимодействия 4-хлоранилина и хлорбензола (37 %), смесь **C76** – после реакции 2,4,6-трихлоранилина и хлорбензола (42 %).

Индивидуальные конгенеры **1,70,73** представляют собой кристаллообразные вещества белого или желтоватого цвета, конгенеры **2,3,4,61,67,156** и смеси конгенов **C1-C4,C64,C76** – вязкие жидкости от желтоватого до коричневого цвета.

В Таблице 6.1 находится информация о температурах плавления или температурах кипения индивидуальных конгенов **1-4,61,67,70,73,156** и их смесей **C1-C4,C64,C76**.

Таблица 6.1. Температуры плавления или температуры кипения индивидуальных конгенов **1-4,61,70,73,156** и смесей **C1-C4,C64,C67,C76**.

№ соед.	Т. пл. или т. кип.	№ соед.	Т. пл. или т. кип.	№ соед.	Т. пл. или т. кип.
1	т.пл. 91-93 °С (из метанола)	70	т.пл. 79-80 °С (из метанола)	C3	т.кип. 193-215 °С / 2-3 мм рт. ст.
2	т.кип. 159-162 °С / 3-4 мм рт. ст.	73	т.пл. 65-67 °С (из метанола)	C4	т.кип. 202-218 °С / 2-3 мм рт. ст.
3	т.кип. 199-212 °С / 2-3 мм рт. ст.	156	т.кип. 195-199 °С / 5 мм рт. ст.	C64	т.кип. 173-182 °С / 5 мм рт. ст.
4	т.кип. 197-205 °С / 2-3 мм рт. ст.	C1	т.кип. 152-156 °С / 3-4 мм рт. ст.	67	т.кип. 192-208 °С / 6 мм рт. ст.
61	т.кип. 147-152 °С / 4-6 мм рт. ст.	C2	т.кип. 154-161 °С / 2-3 мм рт. ст.	C76	т.кип. 198-204 °С / 5 мм рт. ст.

6.3.2. Аналитические характеристики

Для всех индивидуальных конгенов ПХБ **1-4,61,67,70,73,156** зарегистрированы масс-спектры. Для смесей **C1-C4,C64,C76** в условиях ГХ-МС проведено сканирование каждого пика хроматограммы и также зарегистрированы их масс-спектры. В обоих случаях масс-спектры синтезированных индивидуальных конгенов **1-4,61,67,70,73,156** и конгенов, составляющих смеси **C1-C4,C64,C76**, совпали с соответствующими масс-спектрами из базы данных NIST05. Типичные масс-спектры конгенов ПХБ приведены в Приложении А.2 (Рисунки А.2.1 – А.2.23, стр. 310-321).

Для кристаллических соединений **1,70** и **73** зарегистрированы спектры ЯМР ^1H , выполнен элементный анализ. Данные спектров ЯМР ^1H соответствуют литературным сведениям [130,262].

Соединение **1**. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 2.28 м (3H, $\text{H}^6, \text{H}^{4'}, \text{H}^{6'}$), 7.41 д.м (1H, $\text{H}^{3'}$, $J_{3'-4'} = 5.3$ Гц), 7.50 д (1H, H^5 , $J_{5-6} = 4.3$ Гц), 7.52 д (1H, H^2 , $J_{2-6} = 1.8$ Гц). Найдено, %: С 49.27, Н 2.03, Cl 48.47. $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_4$. Вычислено, %: С 49.36, Н 2.07, Cl 48.57.

Соединение **70**. Спектр ЯМР ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$), δ , м.д.: 7.47 м (5H, $\text{H}^{2'}, \text{H}^{3'}, \text{H}^{4'}, \text{H}^{5'}, \text{H}^{6'}$), 7.59 уш. с (1H, H^6), 7.77 уш. с (1H, H^3). Найдено, %: С 55.92, Н 2.76, Cl 41.28. $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3$. Вычислено, %: С 55.96, Н 2.74, Cl 41.30.

Соединение **73**. Спектр ЯМР ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$), δ , м.д.: 7.29 м (2H, H^2, H^6), 7.51 м (3H, $\text{H}^3, \text{H}^4, \text{H}^5$), 7.62 уш. с (2H, H^3, H^5). Найдено, %: С 55.90, Н 2.74, Cl 41.32. $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3$. Вычислено, %: С 55.96, Н 2.74, Cl 41.30.

6.3.3. Характеристика коммерческой смеси «Совол» C13

Смесь конгенов ПХБ «Совол» **C13** получали разгонкой коммерческой смеси «Совтол-10», отбирая фракцию с т.кип. 213-220 °С, которая состоит из 1,2,3- и 1,2,4-трихлорбензолов (смесь **C21**, суммарно ~ 10 мас. %). Кубовый остаток представлял собой смесь конгенов ПХБ марки «Совол» **C13**.

Данные элементного анализа рассчитаны, исходя из пентахлорбифенила. Найдено, %: С 44.28, Н 1.65, Cl 54.07. $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_5$. Вычислено, %: С 44.15, Н 1.54, Cl 54.31.

ИК спектр (ν , см^{-1}): 3090, 3070 (С-Н); 1460, 1445, 1375, 1335 (С-Н).

Состав «Совола» **C13** с указанием суммарных количеств групп конгенов ПХБ представлен в Таблице 1.2 (стр. 79). В Таблице 6.2 находятся данные о количественных вкладах отдельных конгенов ПХБ в смеси «Совол» **C13** [132,133]. На Рисунке 2.3 (стр. 90) представлена хроматограмма смеси «Совол» **C13**.

Таблица 6.2. Идентификация конгенов ПХБ в смеси «Совол» **C13** [132,133].

№ конгенера по ИЮПАК	Расположение атомов хлора	Содержание, %
1	2	3
ПХБ 28	2,4,4`	0.4
ПХБ 33	3,4,2`	0.3
ПХБ 22	2,3,4`	0.2
ПХБ 52	2,5,2` ,5`	3.9
ПХБ 49	2,4,2` ,5`	1.5
ПХБ 47	2,4,2` ,4`	0.5
ПХБ 44	2,3,2` ,5`	1.9
ПХБ 41/ ПХБ 64	2,3,4,2`/2,3,6,4`	0.8
ПХБ 74	2,4,5,4`	1.8
ПХБ 70	2,5,3` ,4`	5.4
ПХБ 66/ ПХБ 95	2,4,3` ,4`/2,3,6,2` ,5`	7.9
ПХБ 91	2,3,6,2` ,4`	0.9
ПХБ 56/60	2,3,3` ,4`/2,3,4,4`	2.0
ПХБ 84/92	2,3,6,2` ,3`/2,3,5,2` ,5`	2.1
ПХБ 101	2,4,5,2` ,5`	6.5

Окончание Таблицы 6.2

1	2	3
ПХБ 99	2,4,5,2',4'	6.2
ПХБ 97	2,4,5,2',3'	2.6
ПХБ 87	2,3,4,2',5'	3.3
ПХБ 85	2,3,4,2',4'	2.4
ПХБ 110	2,3,6,3',4'	8.2
ПХБ 82	2,3,4,2',3'	1.5
ПХБ 149	2,3,6,2',4',5'	3.1
ПХБ 118	2,4,5,3',4'	11.1
ПХБ 153/ ПХБ 132	2,4,5,2',4',5'/2,3,4,2',3',6'	6.1
ПХБ 105	2,3,4,3',4	4.3
ПХБ 138	2,3,4,2',4',5'	7.4
ПХБ 128	2,3,4,2',3',4'	2.0
ПХБ 156	2,3,4,5,3',4'	0.9
ПХБ 180	2,3,4,5,2',4',5'	0.6
ПХБ 170	2,3,4,5,2',3',4'	0.2

6.4. Взаимодействие конгенов ПХБ с метоксидом натрия

6.4.1. Типовая методика синтеза

В круглодонный приемник, снабженный воздушным холодильником и хлоркальциевой трубкой, загружали 5.4 г (0.1 моль) свежевысушенного MeONa и 25 мл высушенного над цеолитами ДМСО. Приемник помещали в сплав Вуда (165-170 °С) и выдерживали при встряхивании 5-10 мин. Затем вносили в приемник 0.025 моль конгенера или смеси конгенов ПХБ и выдерживали реакционную смесь 2 ч в сплаве Вуда при 170 °С. По окончании смесь охлаждали, добавляли 100 мл дистиллированной воды и переносили содержимое в делительную воронку. Образовавшуюся однородную массу экстрагировали толуолом (2 x 20 мл), толуольные вытяжки объединяли, промывали водой (5 x 100 мл), фильтровали, сушили над CaCl₂, толуол упаривали, остаток вакуумировали. Получали маслянистую желтую массу.

6.4.2. Результаты взаимодействия

Результаты взаимодействия конгенов **1-4, C1-C4** с MeONa установлены на основании ГХ-МС и представлены в Таблице 2.2 (стр. 87):

- из ПХБ 70 **1** образуется смесь **C5**, состоящая из монометокси- (27.9 %) и диметоксипроизводных (78.1 %) (Рисунок 2.1б, стр. 88);

- из ПХБ 101 **2** – смесь **C6** (монометокси- (87.2 %) и диметоксипроизводные (12.8 %));
- из ПХБ 156 **3** – смесь **C7** (монометокси- (62.9 %), диметокси- (15.2 %) и триметоксипроизводные (21.9 %));
- из ПХБ 163 **4** – смесь **C8** (диметокси- (12.5 %) и триметоксипроизводные (87.5 %));
- из смеси [ПХБ 97 + ПХБ118] **C1** – смесь **C9** (монометокси- (68.0 %) и диметоксипроизводные (32.0 %));
- из смеси [ПХБ 64 + ПХБ 63 + ПХБ 74 + ПХБ 60] **C2** – смесь **C10** (монометокси- (71.2 %) и диметоксипроизводные (28.8 %));
- из смеси [ПХБ 110 + ПХБ 107 + ПХБ 118 + ПХБ 105] **C3** – смесь **C11** (диметокси- (88.8 %) и триметоксипроизводные (11.2 %));
- из смеси [ПХБ 149 + ПХБ 146 + ПХБ 153 + ПХБ 138] **C4** – смесь **C12** (монометокси- (25.3 %), диметокси- (66.3 %) и триметоксипроизводные (8.4 %)) (Рисунок 2.2б, стр. 89).

Хроматограмма продуктов реакции конгенеров «Совола» **C13** с MeONa представлена на Рисунке 2.4 (стр. 91). Результаты взаимодействия конгенеров смеси «Совол» **C13** с MeONa установлены на основании ГХ-МС и представлены в Таблице 2.3 (стр. 91). В качестве производных зарегистрированы:

- 5 % монометоксидихлорбифенилов ($C_{12}H_7Cl_2OCH_3$);
- 21 % монометокситрихлорбифенилов ($C_{12}H_6Cl_3OCH_3$);
- 24 % монометокситетрахлорбифенилов ($C_{12}H_5Cl_4OCH_3$);
- 4 % диметоксидихлорбифенилов ($C_{12}H_6Cl_2(OCH_3)_2$);
- 19 % диметокситрихлорбифенилов ($C_{12}H_5Cl_3(OCH_3)_2$);
- 10 % диметокситетрахлорбифенилов ($C_{12}H_4Cl_4(OCH_3)_2$);
- 3 % триметокси-дихлорбифенилов ($C_{12}H_5Cl_2(OCH_3)_3$);
- 5 % триметокситрихлорбифенилов ($C_{12}H_4Cl_3(OCH_3)_3$).

6.4.3. Особенности масс-спектров метоксипроизводных ПХБ

Характерной особенностью масс-спектров всех метоксипроизводных ПХБ (Таблицы 6.3, 6.4) является наличие интенсивных пиков молекулярных ионов, являющихся, в основном, базовыми. Наиболее типичные масс-спектры метоксипроизводных ПХБ представлены на Рисунках А.2.24-А.2.32 в Приложении А.2 (стр. 321-327).

В некоторых спектрах монометоксипроизводных ПХБ базовыми являются пики ионов, образующихся при отрыве CH_3Cl -группы от молекулярного иона (М-50). Для

монометоксипроизводных ПХБ модель фрагментации при электронной ионизации зависит от положения метокси-группы [263]. Так, в спектрах *пара*-метоксипроизводных ПХБ регистрируются интенсивные пики ионов $[M-CH_3]^+$ и $[M-CH_3-CO]^+$, в спектрах *орто*-метоксипроизводных - пики ионов $[M-Cl]^+$ и $[M-CH_3Cl]^+$ высокой интенсивности, пики $[M-CH_3]^+$ малозаметны. *Мета*-метоксипроизводные ПХБ имеют в спектрах характеристические пики ионов $[M-CH_3-CO]^+$ и $[M-CH_3Cl]^+$ средней интенсивности, при этом пики $[M-CH_3]^+$ могут определяться, а могут и отсутствовать (Рисунки А.2.24 - А.2.27, Приложение А.2). Кроме того, для всех изомеров характерны пики ионов, соответствующие уходу либо двух Cl , либо Cl и HCl . Характеристическими для монометоксипроизводных ПХБ являются пики, отвечающие иону $[M-CH_3-CO-2Cl]^+$.

В масс-спектрах диметоксипроизводных ПХБ зарегистрированы либо пики $[M-CH_3Cl]^+$ и $[M-CH_3Cl-CH_3]^+$, либо пики $[M-CH_3]^+$ и $[M-CH_3-CO]^+$ (Рисунки А.2.28 - А.2.30, Приложение А.2). Общими диагностическими пиками являются пики ионов $[M-CH_3Cl-CH_3-CO]^+$ и $[M-2CH_3-2Cl-2CO]^+$.

Масс-спектры триметоксипроизводных ПХБ содержат, в основном, характеристические пики ионов $[M-CH_3]^+$, $[M-CH_3-CO]^+$, $[M-CH_3Cl]^+$, $[M-CH_3Cl-CH_3]^+$ и $[M-CH_3Cl-CH_3-CO]^+$ (Рисунки А.2.31, А.2.32, Приложение А.2).

Таблиц 6.3. Данные масс-спектров монометоксипроизводных полихлорбифенилов.

Ион	m/z / интенсивность, %									
	C ₁₂ H ₇ Cl ₂ -OCH ₃			C ₁₂ H ₆ Cl ₃ -OCH ₃			C ₁₂ H ₅ Cl ₄ -OCH ₃			C ₁₂ H ₄ Cl ₅ -OCH ₃
M	252/85	252/100	252/100	286/60	286/100	286/100	320/100	320/100	320/100	354/100
M-CH ₃	237/15	-	237/12	-	271/10	273/22	305/10	305/15	305/10	339/5
M-Cl	217/7	217/20	-	251/25	251/7	-	285/10	-	-	-
M-CH ₃ , CO	209/7	209/7	209/18	-	245/30	245/30	-	277/35	277/30	311/22
M-CH ₃ Cl	202/100	202/55	202/85	236/100	236/20	236/35	270/55	270/3	-	304/7
M-Cl ₂ , -H	182/8	182/10	182/5	216/20	216/10	216/7	250/15	-	-	-
M-CH ₃ CO, HCl	173/18	173/12	173/18	207/10	207/7	207/10	241/10	241/5	241/6	275/5
M-Cl ₂ , CH ₃ CO	139/30	139/25	139/30	173/25	173/35	173/35	207/30	207/32	207/25	241/25
M-Cl ₂ , CH ₃ CO, HCl	-	-	-	137/10	137/10	137/8	171/10	171/5	171/5	206/5

Таблица 6.4. Данные масс-спектров диметокси- и триметоксипроизводных полихлорбифенилов.

Ион	m/z / интенсивность, %						
	C ₁₂ H ₆ Cl ₂ -(OCH ₃) ₂	C ₁₂ H ₅ Cl ₃ -(OCH ₃) ₂		C ₁₂ H ₄ Cl ₄ -(OCH ₃) ₂		C ₁₂ H ₅ Cl ₂ -(OCH ₃) ₃	C ₁₂ H ₄ Cl ₃ -(OCH ₃) ₃
M	282/100	316/100	316/100	350/100	350/100	312/100	346/100
M-CH ₃	267/22	301/15	301/30	-	335/60	298/20	331/3
M-Cl	246/5	282/10	-	315/7	-	-	-
M-CH ₃ , CO	239/10	-	273/40	-	307/55	269/12	303/8
M-CH ₃ Cl	232/50	266/62	266/8	300/55	-	262/45	296/40
M-CH ₃ Cl, CH ₃	217/22	251/32	-	285/30	-	247/20	281/25
M-CH ₃ CO, HCl	203/5	-	-	-	-	-	-
M-CH ₃ CO, 2Cl	-	-	-	237/8	-	-	-
M-CH ₃ Cl, CH ₃ CO	189/18	223/20	223/10	257/20	257/10	219/18	253/10
M-CH ₃ Cl, CH ₃ CO, COCl	126/12	160/20	160/20	194/20	194/20	-	-
M-CH ₃ CO, 2CH ₃ O	-	-	-	-	-	207/7	-

6.5. Взаимодействие конгенов ПХБ смеси «Совол» C13 с полиэтаноламинами в присутствии щелочи

6.5.1. Реакция с 2-аминоэтанолом

а) При температуре 140 °С: в круглодонный приемник, снабженный обратным холодильником, капельной воронкой и термометром и помещенный на магнитную мешалку, загружали 5.1 г. (0.09 моль) КОН и 30 мл 2-АЭ. Реакционную массу перемешивали при 110-115 °С до образования однородной смеси и затем прикапывали 9.8 г (0.03 моль) смеси ПХБ «Совол» C13. Перемешивание продолжали в течение 2 ч при температуре 140 °С. Затем охлаждали реакционную массу до комнатной температуры, вносили при перемешивании 75 мл толуола, 100 мл воды и HCl_(конц.) до pH ~ 5-6. Толуольный слой отделяли, толуол упаривали. Получали 8.2 г вязкого коричневого продукта. Результатом взаимодействия смеси «Совол» C13 и 2-АЭ является смесь 2-аминоэтокси- C14 (39 %) и ди(2-аминоэтокси)полихлорбифенилов C15 (~ 1 %). Выход составил 78 % в пересчете на продукт C14 (Схема 2.3, стр. 118; Таблица 2.13, стр. 122; Рисунок 6.1а).

Элементный анализ выполнен в расчете на (2-аминоэтокси)тетрахлорбифенил C14. Найдено, %: С 52.64, Н 3.31, N 1.46, Cl 37.17. C₁₄H₁₁Cl₄NO. Вычислено, %: С 47.90, Н 3.16, N 3.99, Cl 40.39. ИК спектр (ν , см⁻¹): 2845, 2939. 3030, 3042 (С – Н), 3276, 3365 (N – Н).

б) При температуре 110-115 °С: загрузка реагентов аналогична пункту а). Взаимодействие осуществляли в течение 7.5 ч при температуре 110-115 °С. Выделение продуктов реакции аналогично пункту а). Получали 9.2 г вязкого коричневого продукта. Результатом взаимодействия является смесь 2-аминоэтокси- C14 (15 %), гидрокси- C16 (63 %) и 2-аминоэтоксигидроксиполихлорбифенилов C17 (7 %). Выход составил 88 % в расчете на продукт C14 (Схема 2.3, стр. 118; Таблица 2.13, стр. 122; Рисунок 2.8, стр. 119).

Элементный анализ выполнен также в расчете на (2-аминоэтокси)тетрахлорбифенил C14. Найдено, %: С 52.64, Н 3.18, N 1.46, Cl 37.17. C₁₄H₁₁Cl₄NO. Вычислено, %: С 47.90, Н 3.16, N 3.99, Cl 40.39. ИК спектр (ν , см⁻¹): широкая полоса в области 2630-3365 (С – Н, N – Н, О-Н).

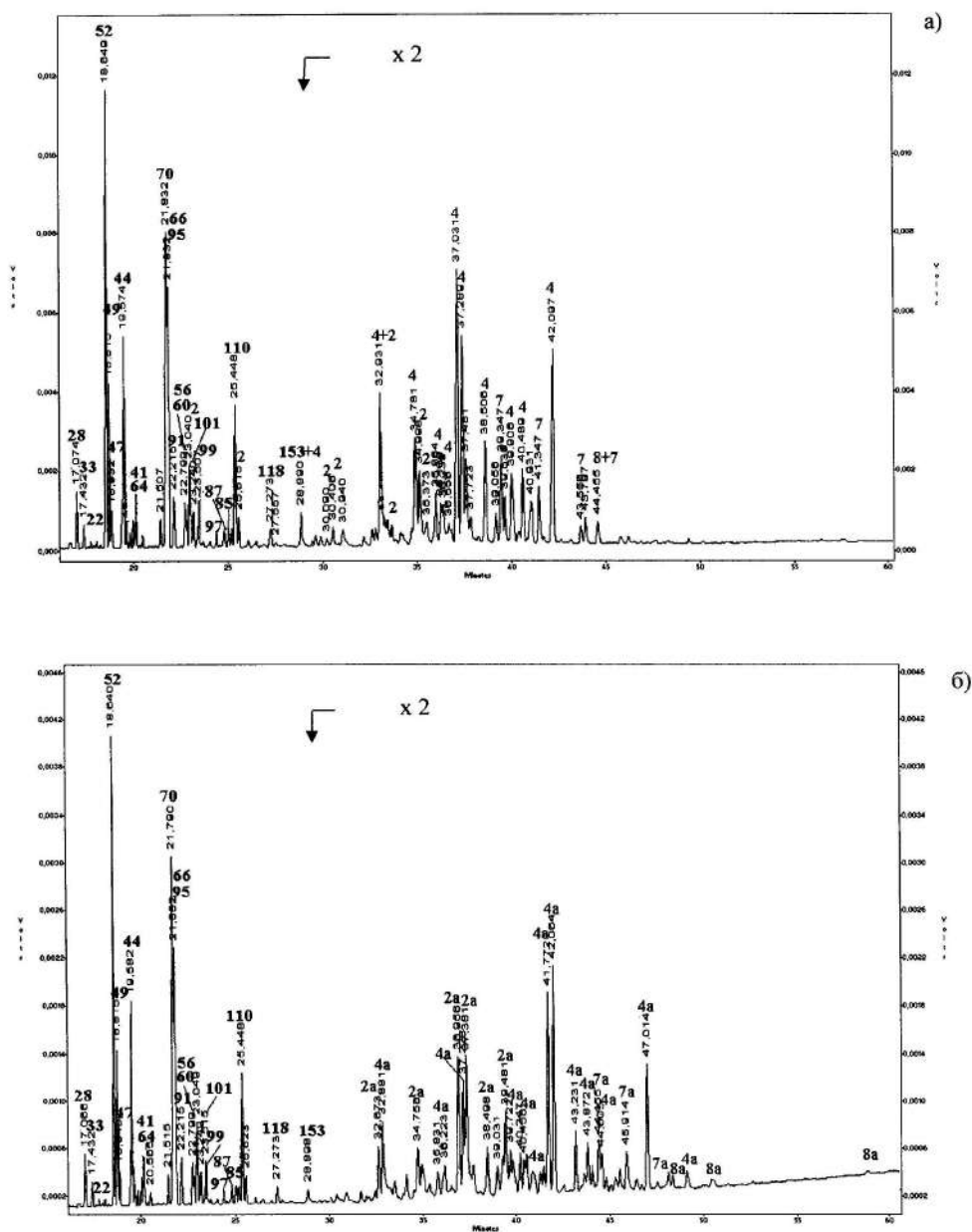


Рис. 6.1. Хроматограммы продуктов **C14,C15** (а) и их ацилированных производных (б):^{III}
2–(2-аминоэтокси)трихлорбифенилы ($C_{12}H_6Cl_3(OC_2H_4NH_2)$); **4**–(2-аминоэтокси)тетрахлорбифенилы ($C_{12}H_5Cl_4(OC_2H_4NH_2)$); **7**–(2-аминоэтокси)пентахлорбифенилы ($C_{12}H_4Cl_5(OC_2H_4NH_2)$); **8**–ди(2-аминоэтокси)тетрахлорбифенилы ($C_{12}H_6Cl_3(OC_2H_4NH_2)$); **2a,4a,7a,8a** – соответствующие ацилированные производные.

^{III} двузначные и трехзначные арабские номера, обозначенные жирным шрифтом, указывают на непрореагировавшие конгенеры полихлорбифенилов

6.5.2. Особенности масс-спектров 2-аминоэтоксипроизводных ПХБ

В масс-спектрах аминоэтоксипроизводных ПХБ **C14** пики молекулярных ионов отсутствуют (Таблица 6.5; Рисунки А.2.33а – А.2.35а, Приложение А.2, **стр. 328-330**). Первоначально происходит отрыв Cl^\cdot и HCl от молекулярного иона при сохранении $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ -группы, в результате чего возникают базовые ионы с m/z 279 для (2-аминоэтоксиг)трихлорбифенилов, m/z 313 - для (2-аминоэтоксиг)тетрахлорбифенилов и m/z 347 - для (2-аминоэтоксиг)пентахлорбифенилов. Далее эти ионы теряют $\cdot\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ -группу и дальнейший распад идет с последовательным отрывом атомов хлора. Параллельно идёт также отрыв 2-аминоэтилена ($\text{CH}_2=\text{CHNH}_2$) при сохранении атомов хлора, и в результате образуются ионы с m/z 272, 306 и m/z 340, отвечающие $[\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{OH}]^+$, $[\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_4\text{OH}]^+$ и $[\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_5\text{OH}]^+$ соответственно. Возможный путь фрагментации молекулярного иона представлен в монографии [162].

Для достоверности идентификации продуктов проведено ацилирование полученной смеси продуктов **C14, C15** ангидридом трифторуксусной кислоты (Рисунок 6.16), поскольку ацилированные соединения обычно элюируются в виде более узких и симметричных пиков и обладают повышенной стабильностью по сравнению с гидроксиг и аминопроизводными.

В масс-спектрах всех ацилированных производных (Рисунки А.2.33б – А.2.35б, Приложение А.2, **стр. 328-330**) имеются пики молекулярных ионов $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCF}_3$ с m/z 411, $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCF}_3$ с m/z 445 и $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCF}_3$ с m/z 479, относительная интенсивность которых составляет от 0.2 до 3 %. Наиболее интенсивны пики ионов с m/z 140 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCF}_3$), а также пики ионов с m/z 69 (CF_3^\cdot). Характеристическими ионами в случае ацилированных производных формул $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCF}_3$, $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCF}_3$ и $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCF}_3$ являются ионы с m/z 272 $[\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{OH}]^+$, с m/z 306 $[\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_4\text{OH}]^+$ и с m/z 340 $[\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_5\text{OH}]^+$ соответственно, которые образуются при отрыве $\text{CH}_2=\text{CHNHCOCF}_3$.

В масс-спектрах ацилированных производных ди(аминоэтоксиг)-тетрахлорбифенилов **C15** фиксируются молекулярные ионы с m/z 600 интенсивностью до 3 %, что отвечает структуре $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCF}_3)_2$, и осколочные ионы с m/z 461, которые образуются при отщеплении одной замещающей группы и соответствуют структуре $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCF}_3)\text{OH}$. Характеристическими пиками являются пики ионов с m/z 322, которые отвечают молекулярным ионам в масс-спектрах дигидрокситетрахлорбифенилов ($\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_4(\text{OH})_2$).

Таблица 6.5. Данные масс-спектров (2-аминоэтокси)производных полихлорбифенилов **C14**.

Ион	m/z / интенсивность, %		
	C ₁₂ H ₆ Cl ₃ (OC ₂ H ₄ NH ₂)	C ₁₂ H ₅ Cl ₄ (OC ₂ H ₄ NH ₂)	C ₁₂ H ₄ Cl ₅ (OC ₂ H ₄ NH ₂)
M	314/ -	348/ -	383/ -
M-Cl	279/100	313/100	347/100
M-CH ₂ =CHNH ₂	272/50	306/10	340/12
M-CH ₂ =CHNH ₂ , Cl	236/10	271/5	-
M-CH ₂ =CHNH ₂ , 2Cl	-	-	270/25
M-Cl, OC ₂ H ₄ NH ₂	220/45	254/40	288/45
M-CH ₂ =CHNH ₂ , Cl, HCO	207/35	-	-
M-CH ₂ =CHNH ₂ , 2Cl, HCO	-	236/20	-
M-Cl, OC ₂ H ₄ NH ₂ , Cl	185/20	219/20	253/25
M- CH ₂ =CHNH ₂ , Cl, HCO, Cl	173/60	207/40	241/40
M- CH ₂ =CHNH ₂ , HCO, 3Cl	-	171/20	206/20
M- CH ₂ =CHNH ₂ , HCO, 4Cl	-	137/50	171/60
M- CH ₂ =CHNH ₂ , HCO, 5Cl	-	-	135/20
M-Cl, OC ₂ H ₄ NH ₂ , 2Cl	-	184/40	218/45
M-Cl, OC ₂ H ₄ NH ₂ , 3Cl	-	-	183/25

6.5.3. Реакция с диэтанол- и триэтаноломином

Методики взаимодействия смеси ПХБ «Совол» **C13** с ДЭА и ТЭА аналогичны представленным в разделе 6.5.1. В обоих случаях результатами взаимодействий являлись смеси моно- и дигидроксиполихлорбифенилов **C18** (Схема 2.4, стр. 120; Таблица 2.13, стр. 122):

- взаимодействие с ДЭА: при 130 °С, 14 ч и соотношении **C13** : КОН = 1 : 3 конверсия составила 15 %; при 130 °С, 7 ч и соотношении **C13** : КОН = 1 : 6 – 88 %; при 150 °С, 7 ч и соотношении **C13** : КОН = 1 : 3 – 90 %. Элементный анализ выполнен в расчете на гидрокситетрахлорбифенил **C18**. Найдено, %: С 46.63, Н 2.27, Cl 45.90. $C_{12}H_6Cl_4O$. Вычислено, %: С 46.80, Н 1.96, Cl 46.04;

- взаимодействие с ТЭА: конверсия при 150 °С, 7 ч и соотношении **C13** : КОН = 1 : 3 составила 71 %; через 13.5 ч при тех же температуре и соотношении реагентов – 89 %. Элементный анализ выполнен также в расчете на гидрокситетрахлорбифенил **C18**. Найдено, %: С 46.62, Н 2.32, Cl 45.75. $C_{12}H_6Cl_4O$. Вычислено, %: С 46.80, Н 1.96, Cl 46.04.

6.5.4. Особенности масс-спектров гидроксипроизводных ПХБ

На Рисунках А.2.36 – А.2.41 (Приложение А.2, стр. 331-333) представлены типичные масс-спектры, характерные для каждого вида гидроксипроизводных **C18** [162], в Таблице 6.6 приведены их данные.

Таблица 6.6. Данные масс-спектров гидроксипроизводных полихлорбифенилов **C18**.

Ион	m/z / интенсивность, %						
	C ₁₂ H ₆ Cl ₃ OH	C ₁₂ H ₅ Cl ₄ OH	C ₁₂ H ₄ Cl ₅ OH	C ₁₂ H ₇ Cl(OH) ₂	C ₁₂ H ₆ Cl ₂ (OH) ₂	C ₁₂ H ₅ Cl ₃ (OH) ₂	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ (OH) ₂
M	272/100	306/100	340/100	220/100	254/97	288/100	322/100
M-Cl	-	271/15	305/20	185/5	219/25	-	-
M-2Cl	202/30	236/40	270/60	-	184/100	218/20	252/25
M-2Cl, HCO	173/45	207/35	241/30	-	155/20	189/45	223/30
M-2Cl, HCO, Cl	137/40	173/25	206/25	-	-	-	189/7
M-2Cl, HCO, 2Cl	-	137/30	171/30	-	-	-	-
M-2Cl, HCO, 3Cl	-	-	136/40	-	-	-	-
M-Cl, HCO	-	-	-	155/10	191/20	225/15	-
M-Cl, 2HCO	-	-	-	127/30	-	-	-
M-2Cl, 2HCO	-	-	-	-	126/30	160/12	-
M-2Cl, 2HCO, Cl	-	-	-	-	-	126/20	160/12
M-2Cl, 2HCO, 2Cl	-	-	-	-	-	-	126/7

6.6. Взаимодействие конгенов ПХБ смеси «Совол» С13 с полиэтиленгликолями

6.6.1. Типовая методика синтеза

В коническую колбу, помещенную на магнитную мешалку, вносили 0.1 моль ПЭГ и 0.2-0.3 моль калийной или натриевой щелочи. Перемешивали при нагреве до исчезновения твердой щелочи. Вносили 0.05 моль смеси «Совол» С13, перемешивали при 115-120 °С в течение 11-16 ч. Затем добавляли воду, нейтрализовывали раствор соляной кислотой, экстрагировали хлороформом, отгоняли растворитель, получали продукты в виде вязкой (в случае ПЭГ-4) или твердой массы (в случае ПЭГ-1000), которые по данным ГХ-МС представляют собой смеси (монополиэтиленгликолокси)-С19 и моногидроксиполихлорбифенилы С20 (Схема 2.6, стр. 138; Рисунок 2.10, стр. 138; Рисунок 2.11, стр. 139; Таблица 2.13, стр. 122, 123).

Элементный анализ выполнен в расчете на (монополиэтиленгликолокси)-пентахлорбифенилы С19. Для С19_{ПЭГ-4}: Найдено, %: С 49.59, Н 6.73, Cl 13.61. С₂₀Н₂₂Cl₄O₅. Вычислено, %: С 49.61, Н 4.58, Cl 29.29. Для С19_{ПЭГ-22}: Найдено, %: С 52.31, Н 7.75, Cl 10.41. С₅₆Н₉₄Cl₄O₂₃. Вычислено, %: С 52.66, Н 7.42, Cl 11.10.

6.6.2. Особенности масс-спектров производных С19 и С20

Масс-спектры гидроксипроизводных С20 совпадают с масс-спектрами аналогичных производных, представленных в монографии [162] и на Рисунках А.2.36 – А.2.38 (Приложение А.2, стр. 331, 332).

В масс-спектрах соединений С19 на основе ПЭГ-4 присутствуют пики молекулярных ионов с относительной интенсивностью 2 % (Рисунки А.2.42, А.2.43, Приложение А.2, стр. 334). Состав кластеров в пиках молекулярных ионов соответствует количеству атомов хлора в молекуле, что позволяет достаточно уверенно установить структуры полученных соединений. Основным направлением фрагментации молекулярных ионов соединений С19 является последовательный отрыв СН₂СН₂О-фрагментов. При отрыве (СН₂СН₂О)₄Н-группы регистрируются пики ионов, соответствующие моногидроксипроизводным ПХБ: [C₁₂H₆Cl₃OH]⁺ с m/z 272 в случае трихлорированного соединения С19 и [C₁₂H₆Cl₄OH]⁺ с m/z 306 в случае соединения тетрахлорированного продукта С19. Базовым пиком является пик иона с m/z 45, соответствующий структуре [СН₂СН₂ОН]⁺.

6.7. Взаимодействие конгенов ПХБ с 2,2-диметил-1,3-пропандиолом (неопентилгликолем)

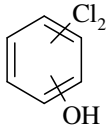
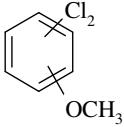
6.7.1. Холостой опыт

К 7.8 г (0.075 моль) НПГ добавляли 6.0 г (0.150 моль) NaOH и нагревали (~ 120 °С) смесь при перемешивании до образования однородной массы. Затем добавляли 20 мл ДМСО, перемешивали при температуре 150 °С в течение 2 ч, охлаждали и перегоняли, отбирая фракцию с т.кип. 82-130 °С. Анализировали методом ГХ-МС. Установлено образование MeOH, *i*-BuOH и 2-метилбутадиена-1,3.

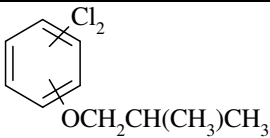
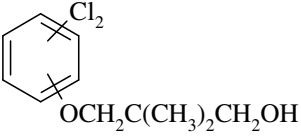
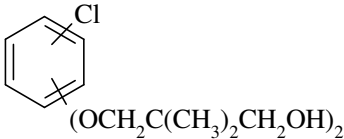
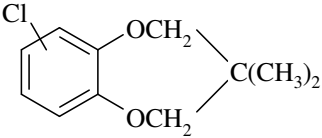

6.7.2. Взаимодействие смеси 1,2,3- и 1,2,4-трихлорбензола C21 с НПГ

Взаимодействие смеси 1,2,3- и 1,2,4-трихлорбензола **C21** (Рисунок 2.12, стр. 141) проведено аналогично холостому опыту: после образования однородной массы, состоящей из 7.8 г (0.075 моль) НПГ и 6.0 г (0.150 моль) NaOH, и внесения ДМСО добавляли 13.8 г (0.075 моль) смеси **C21**, перемешивали при температуре 150 °С в течение 2 ч, охлаждали. Затем добавляли 100 мл воды, нейтрализовывали раствор соляной кислотой до pH 5-6, экстрагировали хлороформом, отгоняли растворитель, получали продукты в виде вязкой желтой массы. Анализировали методом ГХ-ПИД (Рисунок 2.13, стр. 142) и ГХ-МС. Результаты анализа представлены в Таблице 6.7. Особенности масс-спектров соединений **C22-C28** рассмотрены ниже, в разделе 6.7.4. Типичные масс-спектры соединений **C22-C25** представлены на Рисунках А.2.44 – А.2.47 в Приложении А.2 (стр. 335, 336).

Таблица 6.7. Результаты взаимодействия смеси 1,2,3- и 1,2,4-трихлорбензола **C21** с неопентилгликолем в присутствии NaOH в среде ДМСО (Схема 2.7, стр. 141).

№ соед.	Структура полученных продуктов реакции	M ⁺ (m/z) / I, %	Времена удерживания, τ, мин	Содержание в смеси, %
1	2	3	4	5
C28		162/100	5.93-6.37	21.1
C26		176/100	9.14-9.20	0.7

Окончание Таблицы 6.7

1	2	3	4	5
C27		218/20	9.99-10.19	2.9
C22		248/15	14.41-15.74	54.2
C23		316/25	27.06-30.17	7.0
C24		212/80	10.69	12.4
C25		392/50	36.68-40.01	1.4

6.7.3. Взаимодействие смеси «Совол» C13 с НПГ

Взаимодействие смеси «Совол» **C13** с НПГ проведено по аналогичной методике, описанной в разделе 6.7.2 при следующей загрузке реагентов: смесь **C13** – 8.2 г (0.05 моль), НПГ – 10.5 г (0.1 моль), NaOH – 4.0 г (0.1 моль), ДМСО – 40 мл. Температура реакции – 150 °С, время – 11 ч (Схема 2.8, [стр. 144](#); Таблица 2.13, [стр. 123](#)). Выделение продуктов реакции осуществлялось также в соответствии с данными раздела 6.7.2. Хроматограмма продуктов взаимодействия смеси **C13** с НПГ представлена на Рисунке 2.15 ([стр. 143](#)). Результаты анализа приведены в Таблице 6.8. Типичные масс-спектры соединений **C33-C35, C38-C41** представлены на Рисунках А.2.48 – А.2.54 в Приложении А.2 ([стр. 337-340](#)).

Таблица 6.8. Результаты взаимодействия смеси «Совол» **C13** с неопентилгликолем в присутствии NaOH в среде ДМСО (Схема 2.8, **стр. 144**).

№ № п./п.	Конгены смеси «Совол» C13	Полученные продукты	M ⁺ (m/z) / I, %	Содержание в смеси, % ^{**}
1.	Трихлорбифенилы: ПХБ 28, ПХБ 33, ПХБ 22	C31	252/100	1.9
		C32	294/25	<0.1
		C33	324/23	0.1
2.	Тетрахлорбифенилы: ПХБ 41, ПХБ 44, ПХБ 47, ПХБ 49, ПХБ 52, ПХБ 56, ПХБ 60, ПХБ 64, ПХБ 66, ПХБ 70, ПХБ 74	C29	272/100	2.6
		C31	286/100	<0.1
		C32	328/22	1.5
		C33	358/25	3.2
		C34	426/23	4.7
		C35	322/100	5.2
		C38	340/20	1.2
3.	Пентахлорбифенилы: ПХБ 82, ПХБ 85, ПХБ 87, ПХБ 91, ПХБ 95, ПХБ 97, ПХБ 99, ПХБ 101, ПХБ 105, ПХБ 110, ПХБ 118	C40	396/21	1.9
		C29	306/100	19.5
		C31	320/100	0.1
		C34	460/21	0.4
		C35	356/100	3.5
		C36	302/100	1.7
		C37	344/24	4.7
		C38	374/20	11.2
		C39	388/19	1.6
		C40	430/15	3.5
		C41	338/100	0.6
4.	Гексахлорбифенилы: ПХБ 128, ПХБ 132, ПХБ 138, ПХБ 149, ПХБ 153, ПХБ 156	C42	394/52	2.6
		C43	424/45	10.7
		C30	322/100	4.9
		C38	408/15	1.5
		C41	372/100	6.0
		C44	422/100	2.4
		C45	368/100	2.8

6.7.4. Особенности масс-спектров продуктов взаимодействия смесей C21 и C13 с НПГ

В условиях электронной ионизации соединения **C29-C45**, полученные в результате взаимодействия смеси «Совол» **C13** с НПГ, дают пик молекулярных ионов разной интенсивности. Характер распада молекулярных ионов этих продуктов совпадает с фрагментацией молекулярных ионов аналогичных производных **C22-C28**, полученных из трихлорбензолов **C21**.

Направление фрагментации молекулярных ионов в масс-спектрах моно- и ди(неопентилгликолокси)производных **C33,C34** является аналогичным с фрагментацией, описанной в работе [169] для алкоксипроизводных. Во всех спектрах имеются молекулярные ионы интенсивностью 10-25 %. Базовыми пиками являются пики ионов, соответствующие моно- и дигидроксипроизводным ПХБ, образующиеся при отщеплении пентенола (C_5H_9OH). Затем идет последовательный отрыв Cl (HCl), НСО-групп. Во всех масс-спектрах присутствует пик с m/z 86 $[C_5H_9OH]^+$ с интенсивностью до 1%.

Для масс-спектров соединений, совместно содержащих метокси- и неопентилгликолоксигруппы **C39**, *i*-бутоксигруппы **C40**, гидроксигруппы **C38** характерно наличие пика молекулярного иона интенсивностью 20-25 %. Базовыми пиками являются пики ионов, соответствующие дигидроксипроизводным ПХБ. Во всех случаях происходит сначала отрыв пентенола (C_5H_9OH). При фрагментации *i*-бутоксигруппы (неопентилгликолокси)производного **C40** затем происходит уход бутилена (C_4H_8), при фрагментации метокси(неопентилгликолокси)производного **C39** – уход CH_3 -группы. Далее происходит распад, характерный для метокси-, *изо*-бутоксигруппы или гидроксипроизводных ПХБ.

Для масс-спектров соединений **C35,C45**, полученных при замещении двух вицинальных атомов хлора одной молекулой НПГ, характерно наличие молекулярного иона. Практически во всех масс-спектрах этот пик является базовым. Далее идет последовательный отрыв двух CH_3 -групп, при этом интенсивность пиков $[M-CH_3]^+$ и $[M-2CH_3]^+$ очень низкая (1-2 %). Дальнейший распад идет по двум направлениям. В первом случае регистрируются пики, образованные при уходе C_4H_9 -группы ($M-57$), с интенсивностью до 80 %. По второму направлению регистрируются пики, образованные

при уходе C_5H_8 -группы (М-68), также высокой интенсивности (60-70 %). При этом образуется ион, соответствующий полихлоргидроксифенилу. Последующий распад по обоим направлениям происходит путем последовательного отрыва атомов Cl , HCO -групп до распада бензольного кольца. Характерной особенностью масс-спектров таких производных является наличие пиков с m/z 69 $[C_5H_9]^+$ и m/z 41 $[C_3H_5]^+$ с интенсивностью 40-70 %. Также присутствует пик с m/z 57 $[C_4H_9]^+$ с интенсивностью 20-30 %.

В масс-спектрах соединений **C42-C44** присутствуют молекулярные ионы средней интенсивности (50 %). В масс-спектрах производных **C41** этот пик является базовым. При распаде производных **C42, C43, C44** первоначально происходит уход бутилена $[M-C_4H_8]$, пентенола $[M-C_5H_9OH]$ или CH_3 -группы соответственно с образованием соответствующего гидроксипроизводного. Пик этого иона обладает максимальной интенсивностью. Затем распад происходит по схеме, описанной выше и характерной для производных **C35**.

6.8. Взаимодействие конгенов ПХБ с триметилпропаном

6.8.1. Взаимодействие смеси 1,2,3- и 1,2,4-трихлорбензола **C21** с ТМП

Методика взаимодействия смеси **C21** с ТМП аналогична методике из раздела 6.7.2. Соотношение реагентов **C21** : $NaOH$: ТМП = 1 : 3 : 3. Структурные формулы продуктов реакции представлены на Схеме 2.9 (стр. 146), результаты анализа методом ГХ-МС – в Таблице 6.9. Типичные масс-спектры соединений **C46-C50** представлены на Рисунках А.2.55 – А.2.59 в Приложении А.2 (стр. 340-342).

Таблица 6.9. Результаты взаимодействия смеси 1,2,3- и 1,2,4-трихлорбензола **C21** с триметилпропаном в присутствии $NaOH$ в среде ДМСО.

№ соед.	Брутто-формула	Молекулярный ион (m/z / I , %)	Базовый ион (m/z)	Содержание, %
C28	$C_6H_3Cl_2OH$	162/100	162	34.4
C48	$C_6H_3Cl_2OC_6H_{11}O$	260/20	41	7.9
C47	$C_6H_3ClO_2C_6H_{11}OH$	242/90	144	2.2
C46	$C_6H_3Cl_2OC_6H_{11}O_2H_2$	278/10	162	41.4
C49	$C_6H_3Cl_2OC_6H_{11}ONOC_6H_3Cl_2$	422/25	162	3.1
C50	$C_6H_3ClO_2C_6H_{11}OC_6H_3Cl_2$	386/70	155	10.9

6.8.2. Взаимодействие смеси «Совол» C13 с ТМП

Взаимодействие смеси «Совол» C13 с ТМП проведено по аналогичной методике, описанной в разделе 6.8.1 при следующей загрузке реагентов: смесь C13 – 8.2 г (0.05 моль), ТМП – 20.1 г (0.15 моль), NaOH – 6.0 г (0.15 моль), ДМСО – 40 мл. Температура реакции – 150 °С, время – 11 ч (Схема 2.10, стр. 147; Таблица 2.13, стр. 123). Выделение продуктов реакции осуществлялось в соответствии с данными раздела 6.7.2. Хроматограмма продуктов взаимодействия смеси C13 с ТМП представлена на Рисунке 2.16 (стр. 147). Результаты ГХ-МС анализа представлены в Таблице 6.10. Типичные масс-спектры соединений C52, C53, C55 представлены на Рисунках А.2.60 – А.2.62 (Приложение А.2, стр. 343, 344).

Таблица 6.10. Данные о продуктах взаимодействия смеси «Совол» C13 с триметилолпропаном в присутствии NaOH в среде ДМСО.

Исходные ПХБ из смеси C13	Номера полученных соедин.	Брутто-формула	Молекулярный ион (m/z / I , %)	Базовый ион (m/z)
$C_{12}H_6Cl_4$	C51	$C_{12}H_6Cl_3OH$	272/100	272
	C52	$C_{12}H_6Cl_3OCH_2C(C_2H_5)(CH_2OH)_2$	388/9	272
	C54	$C_{12}H_6Cl_3OCH_2C(C_2H_5)(C_2H_4O)$	370/15	272
	C55	$C_{12}H_5Cl_3(OCH_2)_2C(C_2H_5)CH_2OH$	352/100	352
$C_{12}H_5Cl_5$	C51	$C_{12}H_5Cl_4OH$	306/100	306
	C52	$C_{12}H_5Cl_4OCH_2C(C_2H_5)(CH_2OH)_2$	422/9	306
	C53	$C_{12}H_5Cl_3OCH_2C(C_2H_5)(CH_2OH)_2OH$	404/10	288
	C54	$C_{12}H_6Cl_3OCH_2C(C_2H_5)(C_2H_4O)$	404/20	306
	C55	$C_{12}H_5Cl_3(OCH_2)_2C(C_2H_5)CH_2OH$	386/100	386
$C_{12}H_4Cl_6$	C51	$C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$	322/100	322
	C51	$C_{12}H_4Cl_5OH$	340/100	340
	C53	$C_{12}H_4Cl_4OCH_2C(C_2H_5)(CH_2OH)_2OH$	438/10	322
	C55	$C_{12}H_4Cl_4(OCH_2)_2C(C_2H_5)CH_2OH$	420/100	420

6.8.3. Особенности масс-спектров продуктов взаимодействия смесей C21 и C13 с ТМП

6.8.3.1. Производные из смеси C21

В масс-спектрах всех полученных производных C46-C50 присутствуют пики молекулярных ионов (Рисунки А.2.55 – А.2.59, Приложение А.2). В масс-спектрах соединений C48 имеются пики молекулярных ионов с интенсивностью около 20 %. Для этих масс-спектров характерно наличие пиков ионов, соответствующих последовательному отрыву фрагмента $C_6H_{10}O$ (M-98), HCO-группы и Cl^+ .

В масс-спектрах продуктов C47 пик молекулярного иона имеет интенсивность 90 %. Далее происходит отрыв CH_2OH -группы, и дальнейший распад идет по двум направлениям. В первом случае регистрируется пик с m/z 155, образовавшийся при уходе $C_5H_{11}O$ -группы (M-87), с интенсивностью 75 %. По второму направлению регистрируется пик с m/z 144, отвечающий уходу $C_6H_{10}O$ -группы (M-98). При этом образуется пик иона, соответствующий дихлорфенолу, с максимальной интенсивностью. Последующий распад по обоим направлениям проходит путем последовательного отрыва HCO-групп до распада бензольного кольца.

В масс-спектрах продуктов C46 пики молекулярных ионов имеют интенсивность 8–9 %. Фрагментация происходит путем отрыва $C_6H_{12}O_2$ -группы с образованием пика иона, соответствующего дихлорфенолу, с максимальной интенсивностью. Далее идет отрыв HCO-группы с образованием пика с m/z 133 и интенсивностью 2 %.

В масс-спектрах продуктов C49 присутствуют пики молекулярных ионов с интенсивностью 70 %. Для них характерно наличие пиков ионов, соответствующих последовательному отрыву $C_6H_3Cl_2O$ -группы и CH_2 -фрагментов.

Для масс-спектров соединений C50 характерно наличие пика молекулярного иона с интенсивностью 25 %, фрагментация происходит путем последовательного отрыва $C_6H_4Cl_2O$ - и $C_{12}H_{14}O_2Cl_2$ -групп, и образовавшийся пик иона дихлорфенола обладает максимальной интенсивностью.

6.8.3.2. Производные из смеси C13

Для всех масс-спектров продуктов реакции смеси C13 с ТМП характерно наличие пиков молекулярных ионов (Рисунки А.2.60 – А.2.62, Приложение А.2, стр. 343, 344). Характер фрагментации молекулярных ионов соединений C51-C55 подобен характеру

распада молекулярных ионов аналогичных продуктов, полученных при взаимодействии смеси **C21** и ТМП.

Для масс-спектров соединений **C52** характерно наличие пиков молекулярных ионов с интенсивностью 8–9 %. Базовым является пик, отвечающий уходу $C_6H_{12}O_2$ -группы. При этом образуется ион, соответствующий $C_{12}H_5Cl_4OH$ (если количество атомов хлора в соединении **C52** равно 3) или $C_{12}H_6Cl_3OH$ (если количество атомов хлора в соединении **C52** равно 4). Далее происходит последовательный отрыв двух атомов Cl^* , а затем HCO -группы.

В масс-спектрах соединений **C53** присутствуют пики молекулярных ионов с интенсивностью до 10 %. Распад молекулярных ионов происходит путем отрыва $C_6H_{12}O_2$ -группы с регистрацией пика иона $C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$, затем идет последовательный отрыв двух Cl^* и HCO -группы.

В масс-спектрах продуктов **C54** регистрируются пики молекулярных ионов с интенсивностью 20–25 %. Фрагментация молекулярного иона проходит путем ухода $C_6H_{10}O$ -группы с регистрацией пиков ионов соответствующих гидроксиполихлорбифенилов.

В масс-спектрах соединений **C55** пики молекулярных ионов являются базовыми, и распад проходит по двум направлениям: в первом случае происходит уход $C_5H_{11}O$ -группы (М-87), во втором - $C_6H_{10}O$ -группы (М-98).

6.9. Взаимодействие смеси «Совол» **C13** с 2.2,2-трифторэтанолом

В коническую колбу, помещенную на магнитную мешалку, вносили 4.0 г (0.10 моль) $NaOH$ и 15.4 г (0,15 моль) ТФЭ. Перемешивали при нагреве до исчезновения твердой щелочи. Вносили 6.5 г (0.02 моль) смеси «Совол» **C13**, перемешивали при 110 °С в течение 5 ч. Затем добавляли воду, нейтрализовывали раствор соляной кислотой, экстрагировали хлороформом, отгоняли растворитель, получали продукты в виде вязкой массы, которая по данным ГХ-МС представляет собой смесь моно- **C56**, ди- **C57**, триалкоксипроизводных **C58** ПХБ и непрореагировавших конгенеров из смеси **C13** (Схема 2.11, стр. 149; Рисунок 2.19, стр. 150; Таблица 2.13, стр. 123).

Типичные масс-спектры соединений **C56, C57** представлены на Рисунках А.2.63, А.2.64 (Приложение А.2, стр. 344, 345). Поскольку соединения **C58** элюируются с ГХ колонки совместно с другими продуктами, их индивидуальный масс-спектр представить невозможно.

6.10. Нитрование конгенов ПХБ

6.10.1. Нитрование бифенила

К 0.15 г (0.001 моль) бифенила при перемешивании прикапывали 11 мл нитрующей смеси, приготовленной при охлаждении из 5 мл $\text{HNO}_{3(\text{к.})}$ и 6 мл $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к.})}$, при комнатной температуре. Затем реакционную массу нагревали на кипящей водяной бане при интенсивном перемешивании в течение 7 ч. По окончании охлаждали, отделяли верхний вязкий, промывали его несколько раз водой, получали 0.31 г вязкого желтого продукта, состоящего по данным ГХ-МС из тринитро- **C59** (4.17 %) и тетранитробифенилов **C60** (95.83 %). В пересчете на продукт **C60** выход составил 93 %.

ИК спектр (ν , см^{-1}): 895 (C–N); 1335, 1530 (NO_2); 2985, 3095 (C–H). Элементный анализ рассчитан на тетранитробифенил **C60**. Найдено, %: С 43.57, Н 1.92, N 16.33. $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_8$. Вычислено, %: С 43.13, Н 1.81, N 16.76.

На Рисунке 6.2 представлена хроматограмма бифенила (а) и продуктов его нитрования (б), на Рисунках А.2.65, А.2.66 (Приложение А.2, стр. 345, 346) – масс-спектры соединений **C59** и **C60** соответственно.

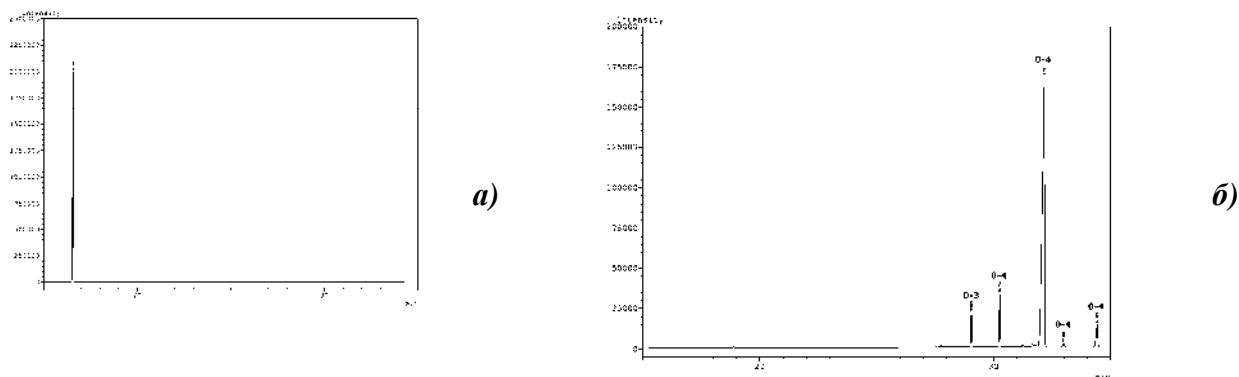


Рис. 6.2. Хроматограммы: бифенила (а); продуктов нитрования бифенила (б) (первая цифра – число атомов хлора, вторая цифра – число нитрогрупп).

6.10.2. Особенности масс-спектров соединений **C59** и **C60**

В масс-спектре тринитропроизводного **C59** регистрируется пик молекулярного иона с m/z 289 и относительной интенсивностью 18 %. Фрагментация молекулярного иона происходит путём последовательного отрыва нитрогрупп, при этом регистрируются пики ионов $[\text{M}-\text{OH}]$, $[\text{M}-\text{NO}]$, $[\text{M}-\text{NO}_2]$, $[\text{M}-2\text{NO}_2]$ и т.д. Базовым пиком является пик иона $[\text{M}-3\text{NO}_2]$.

Для масс-спектров тетранитропроизводных бифенилов **C60** показано два направления фрагментации молекулярных ионов. В первом случае пик молекулярного иона с m/z 334 имеет максимальную интенсивность, во втором - максимальной интенсивностью обладает пик иона с m/z 288, соответствующий $[M-NO_2]$, а интенсивность пика молекулярного иона составляет менее 1 %. Но в обоих случаях распад молекулярного иона происходит путём последовательного отрыва всех нитрогрупп, регистрируются пики ионов $[M-OH]$, $[M-NO]$, $[M-NO_2]$, $[M-2NO_2]$ и т.д., но разной относительной интенсивности.

6.10.3. Нитрование конгенов ПХБ

Нитрование конгенов ПХБ осуществляли аналогично методике раздела 6.10.1 при таком же соотношении реагентов.

Из 0.19 г (0.001 моль) 3-хлорбифенила (ПХБ 2) **61** получали 0.29 г вязкого желтого продукта, состоящего по данным ГХ-МС из тринитро- **C62** (79.94 %) и тетранитробифенилов **C63** (20.06 %). В пересчете на продукт **C62** выход составил 91 %.

ИК спектр (ν , cm^{-1}): 898 (C-N); 1337, 1532 (NO_2); 2990, 3035 (C-H). Элементный анализ рассчитан на тринитрохлорбифенил **C62**. Найдено, %: C 44.06, H 2.01, Cl 10.67, N 13.15. $C_{12}H_7ClN_3O_6$. Вычислено, %: C 44.40, H 2.17, Cl 10.92, N 12.94.

На Рисунке 6.3 представлена хроматограмма 3-хлорбифенила **61** (а) и продуктов его нитрования (б), на Рисунках А.2.67, А.2.68 (Приложение А.2, стр. 346, 347) – масс-спектры соединений **C62** и **C63** соответственно.

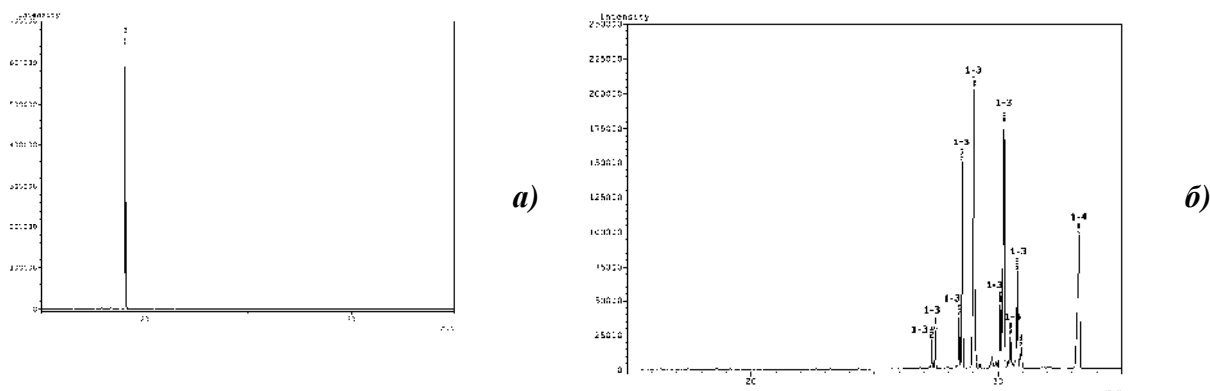


Рис. 6.3. Хроматограммы: 3-хлорбифенила **61** (а); продуктов нитрования (б) (первая цифра – число атомов хлора, вторая цифра – число нитрогрупп).

Из 0.22 г. (0.001 моль) смеси дихлорбифенилов (ПХБ 8, ПХБ 13, ПХБ 15) **C64** получали 0.30 г вязкого желтого продукта, состоящего по данным ГХ-МС из динитро-**C65** (90.03 %) и тринитродихлорбифенилов **C66** (9.97 %). В пересчете на продукт **C65** выход составил 97 %.

ИК спектр (ν , см^{-1}): 894 (C–N); 1336, 1535 (NO_2); 2996, 3010 (C–H). Элементный анализ рассчитан на соединения **C65**. Найдено, %: С 44.54, Н 1.97, Cl 22.19, N 9.78. $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 46.03, Н 1.93, Cl 22.65, N 8.95.

На Рисунке 6.4 представлена хроматограмма смеси дихлорбифенилов **C64** (а) и продуктов их нитрования (б), на Рисунках А.2.69, А.2.70 (Приложение А.2, стр. 347, 348) – масс-спектры соединений **C65** и **C66** соответственно.

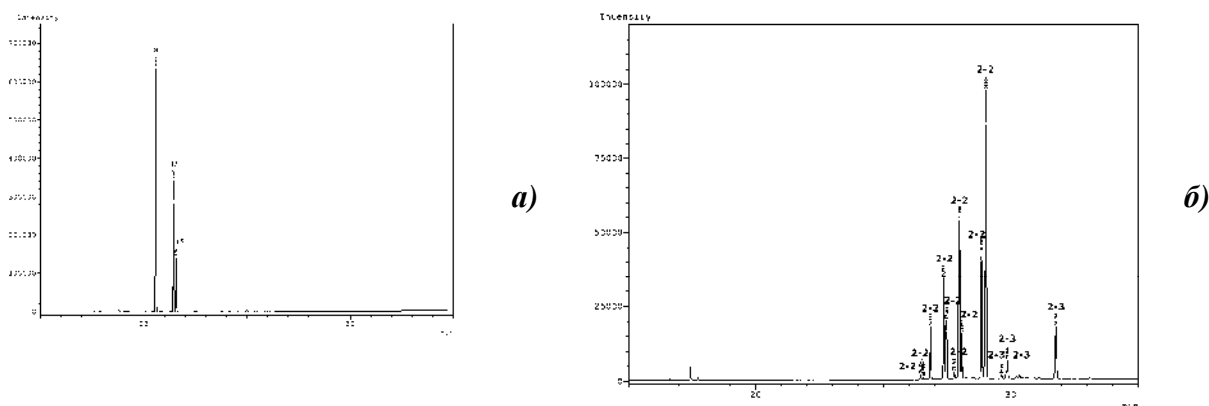


Рис. 6.4. Хроматограммы: смеси дихлорбифенилов **C64** (а); продуктов нитрования (б) (первая цифра – число атомов хлора, вторая цифра – число нитрогрупп).

Из 0.22 г. (0.001 моль) 3,4-дихлорбифенила (ПХБ 12) **67** получали 0.33 г твердого желтого продукта, состоящего по данным ГХ-МС из динитро- **C68** (19.92 %) и тринитродихлорбифенилов **C69** (80.08 %), т. пл. основной массы 85-87 °С. В пересчете на продукт **C69** выход составил 92 %.

ИК спектр (ν , см^{-1}): 892 (C–N); 1337, 1536 (NO_2); 2992, 3008 (C–H). Элементный анализ рассчитан на соединения **C69**. Найдено, %: С 33.73, Н 2.25, Cl 17.87, N 9.14. $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_6$. Вычислено, %: С 40.25, Н 1.41, Cl 19.80, N 11.73.

На Рисунке 6.5 представлена хроматограмма 3,4-дихлорбифенила **67** (а) и продуктов его нитрования (б); масс-спектр динитропроизводных **C68** аналогичен масс-спектру соединений **C65** (Рисунок А.2.69, Приложение А.2), а масс-спектр

[illegible]

Из 0.26 г (0.001 моль) 2,4,5-трихлорбифенила (ПХБ 29) **70** получали 0.32 г вязкого желтого продукта, состоящего по данным ГХ-МС из динитро- **C71** (77.46 %) и тринитробифенилов **C72** (22.54 %). В пересчете на продукт **C71** выход составил 91 %.

На Рисунке 6.6 представлена хроматограмма 2,4,5-трихлорбифенила (ПХБ 29) **70** (а) и продуктов его нитрования (б), на Рисунках А.2.71, А.2.72 (Приложение А, стр. 348, 349) – масс-спектры соединений **С71** и **С72** соответственно.

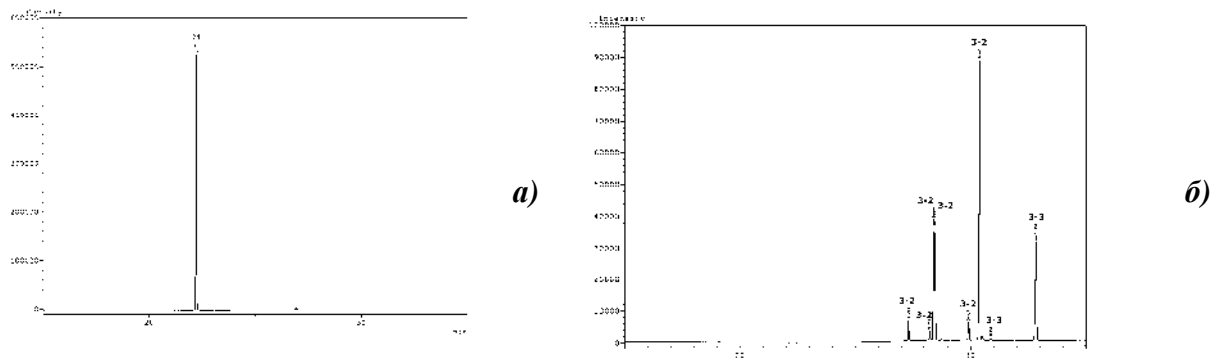


Рис. 6.6. Хроматограммы: 2,4,5-трихлорбифенила **70** (а); продуктов нитрования (б)
(первая цифра – число атомов хлора, вторая цифра – число нитрогрупп).

Из 0.26 г (0.001 моль) 2,4,6-трихлорбифенила (ПХБ 30) **73** получали 0.34 г твердого желтого продукта, состоящего по данным ГХ-МС из динитро- **C74** (98.78 %) и тринитротрихлорбифенилов **C75** (1.22 %), т. пл. 132-136 °С. В пересчете на продукт **C74** выход составил 97 %.

ИК спектр (ν , см^{-1}): 896 (C–N); 1338, 1535 (NO_2); 2998, 3009 (C–H). Элементный анализ рассчитан на соединения **C74**. Найдено, %: С 40.75, Н 1.35, Cl 30.24, N 8.04. $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 41.47, Н 1.45, Cl 30.60, N 8.06.

На Рисунке 6.7 представлена хроматограмма 2,4,6-трихлорбифенила **73** (а) и продуктов его нитрования (б); масс-спектр динитропроизводных **C74** аналогичен масс-спектру соединений **C71** (Рисунок А.2.71, Приложение А.2, стр. 348), а масс-спектр тринитропроизводных **C75** аналогичен масс-спектру соединений **C72** (Рисунок А.2.72, Приложение А.2, стр. 349).

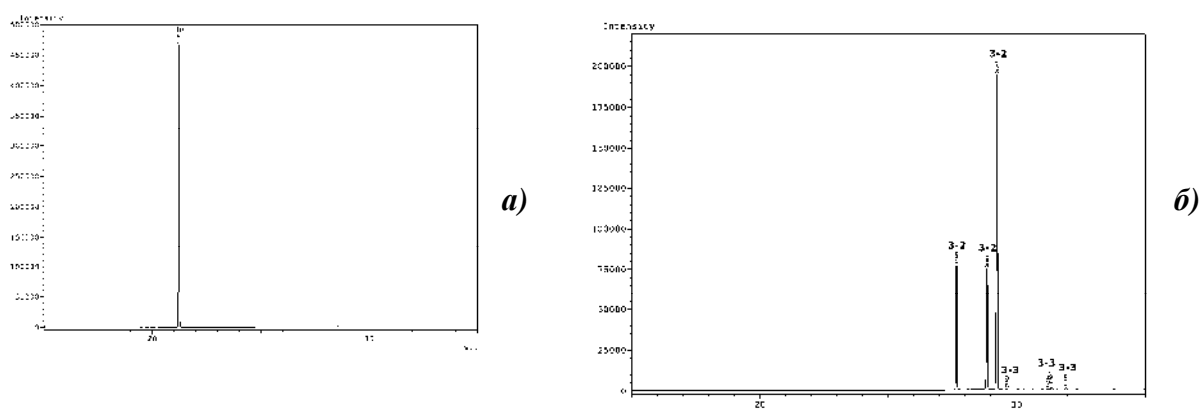


Рис. 6.7. Хроматограммы: 2,4,6-трихлорбифенила **73** (а); продуктов нитрования (б) (первая цифра – число атомов хлора, вторая цифра – число нитрогрупп).

Из 0.29 г (0.001 моль) смеси тетрахлорбифенилов (ПХБ 50, ПХБ 69, ПХБ 75) **C76** получали 0.36 г вязкого желтого продукта, состоящего по данным ГХ-МС из динитро- **C77** (97.58 %) и тринитротетрабифенилов **C78** (2.42 %). В пересчете на продукт **C77** выход составил 95 %.

ИК спектр (ν , см^{-1}): 896 (C–N); 1335, 1537 (NO_2); 2999, 3021 (C–H). Элементный анализ рассчитан на соединения **C77**. Найдено, %: С 38.11, Н 1.29, Cl 38.13, N 7.79. $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 37.73, Н 1.06, Cl 37.12, N 7.33.

На Рисунке 6.8 представлена хроматограмма смеси тетрахлорбифенилов **C76** (а) и продуктов их нитрования (б), на Рисунках А.2.73, А.2.74 (Приложение А.2, стр. 349, 350) – масс-спектры соединений **C77** и **C78** соответственно.

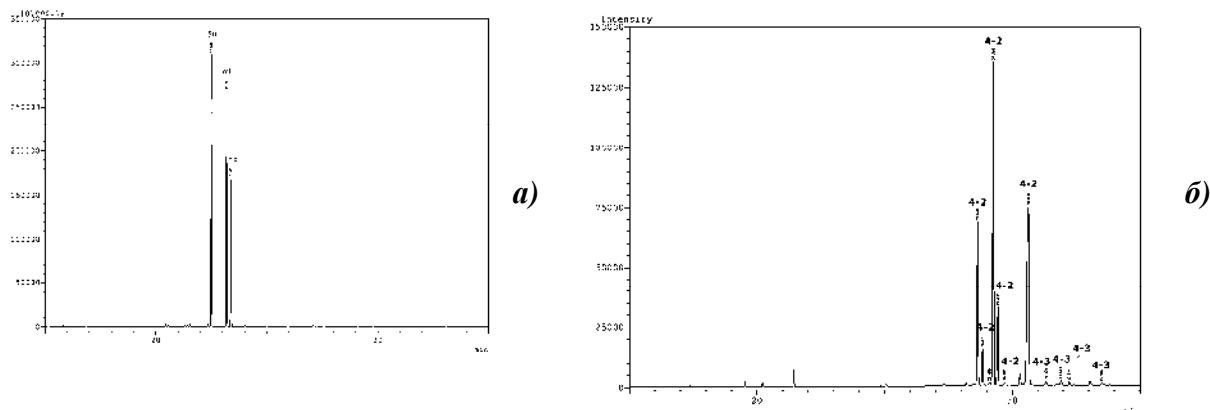
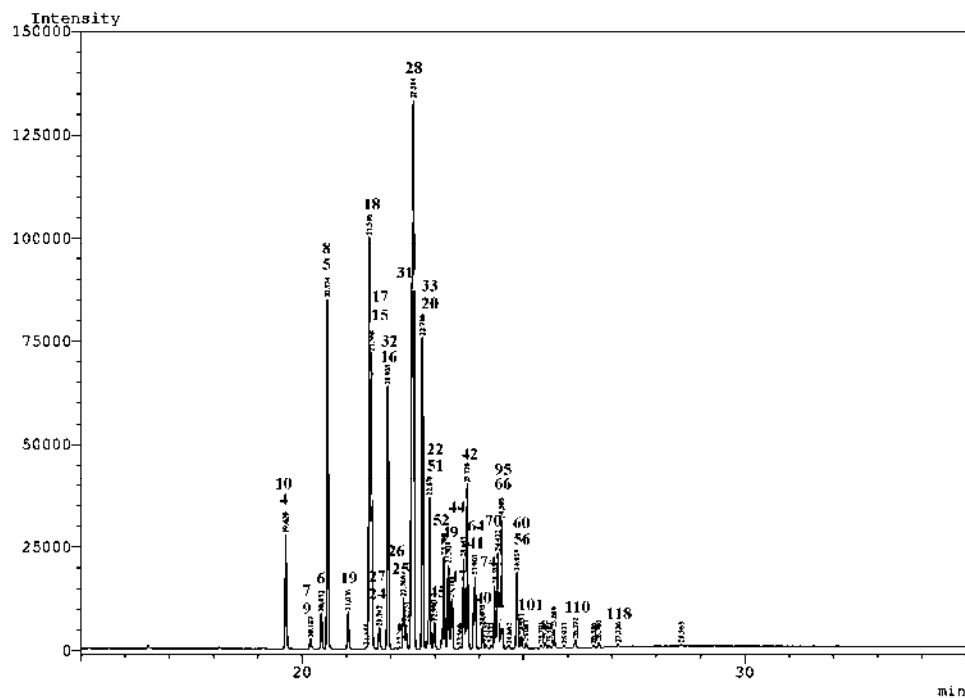


Рис. 6.8. Хроматограммы: смеси тетрахлорбифенилов **C76** (а); продуктов нитрования (б) (первая цифра – число атомов хлора, вторая цифра – число нитрогрупп).

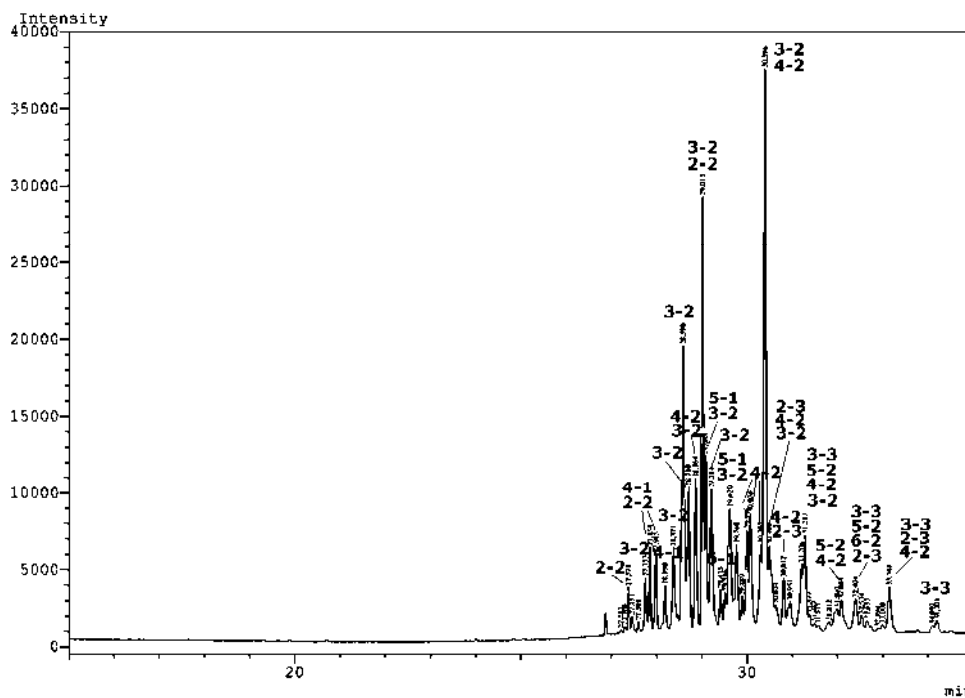
Из 0.26 г (0.001 моль) смеси «Трихлорбифенил» **C79**, основное содержание которой составляют трихлорбифенилы [37], получали 0.29 г вязкого желтого продукта, состоящего по данным ГХ-МС из мононитро- **C80** (2.75 %), динитро- **C81** (84.19 %) и тринитробифенилов **C82** (7.70 %). В пересчете на продукт **C81** выход составил 94 %.

ИК спектр (ν , cm^{-1}): 898 (C–N); 1337, 1536 (NO_2); 2989, 3017 (C–H). Элементный анализ рассчитан на соединения **C81**. Найдено, %: С 37.88, Н 1.45, Cl 30.91, N 8.44. $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 46.03, Н 1.93, Cl 22.65, N 8.95.

На Рисунке 6.9 представлена хроматограмма смеси «Трихлорбифенил» **C79** (а) и продуктов его нитрования (б), на Рисунках А.2.75 - А.2.79 (Приложение А.2, стр. 350-352) – типичные масс-спектры соединений, полученных при нитровании смеси «Трихлорбифенил» **C79**.



a)



b)

Рис. 6.9. Хроматограммы: смеси «Трихлорбифенил» **C79** (a) (арабскими жирными цифрами указаны конгенеры ПХБ); продуктов нитрования (б) (первая цифра – число атомов хлора, вторая цифра – число нитрогрупп).

6.10.4. Особенности масс-спектров нитропроизводных конгенов ПХБ

При анализе продуктов нитрования 3-хлорбифенила (ПХБ-2) **61** на хроматограмме зарегистрировано 10 пиков продуктов (Рисунок 6.3б, стр. 236). Основными продуктами реакции являются тринитропроизводные **С62**. Идентифицировано 8 пиков, суммарная площадь которых составила почти 80 % от общей площади пиков продуктов. Два пика соответствуют тетранитропроизводным **С63** из 3-хлорбифенила **61**. Распад молекулярного иона проходит путём последовательного отрыва нитрогрупп.

Зарегистрированные масс-спектры тринитропроизводных **С62** отвечают двум видам фрагментации молекулярных ионов. Если в масс-спектре пик молекулярного иона отсутствует или его интенсивность менее 1 %, то базовым является пик иона $[M-NO_2]$. Во втором виде распада пик молекулярного иона регистрируется с интенсивностью 20-30 %, а базовым может быть пик $[M-NO_2]$ или пик $[M-2NO_2-CO]$.

В масс-спектрах тетранитропроизводных **С63** пик молекулярного иона регистрируется с интенсивностью до 10 % или отсутствует, базовым является пик иона $[M-NO_2]$.

При анализе продуктов нитрования 3,4-дихлорбифенила (ПХБ-12) **67** на хроматограмме зарегистрировано 10 пиков продуктов (Рисунок 6.5б, стр. 238). Основными продуктами реакции являются тринитропроизводные **С69**. Идентифицировано 6 пиков, суммарная площадь которых составила 80 % от общей площади пиков продуктов. Четыре пика соответствуют динитропроизводным **С68**. Распад молекулярного иона проходит путём последовательного отрыва нитрогрупп, а затем отрыва атомов хлора.

При изучении масс-спектров динитропроизводных **С68** установлено, что распад молекулярного иона также проходит двумя способами. В одном случае пик молекулярного иона отсутствует, и базовым является пик иона $[M-NO_2]$. Во втором случае пик молекулярного иона регистрируется с интенсивностью 60-70 %, а базовым является пик иона $[M-2NO_2-2Cl]$.

Масс-спектры тринитропроизводных **С69** также соответствуют двум типам распада: отсутствие пика молекулярного иона, и базовым является пик $[M-NO_2]$ или наличие пика молекулярного иона максимальной интенсивности.

При анализе продуктов нитрования смеси дихлорбифенилов **С64** на хроматограмме зарегистрировано 12 пиков продуктов (Рисунок 6.4б, стр. 237). Основными продуктами

реакции являются динитропроизводные **C65**. Идентифицировано 8 пиков, суммарная площадь которых составила 90 % от общей площади пиков продуктов. Четыре пика соответствуют тринитропроизводным **C66**.

При изучении масс-спектров динитропроизводных **C65** установлено, что распад молекулярного иона проходит тремя способами. Два вида фрагментации соответствует описанным ранее: отсутствие пика молекулярного иона, и базовым является пик иона $[M-NO_2]$; присутствие пика молекулярного иона максимальной интенсивности. В этих случаях распад молекулярного иона проходит путём последовательного отрыва нитрогрупп, а затем отрыва атомов хлора. Впервые зарегистрированы масс-спектры, в которых пик молекулярного иона регистрируется с интенсивностью 5 %, а базовым является пик иона $[M-Cl]$. Далее регистрируются пики ионов $[M-Cl-NO]$, $[M-Cl-NO_2-CO]$, $[M-Cl-2NO_2-Cl]$. Таким образом, фрагментация происходит путём последовательного отрыва нитрогруппы, а затем - атома хлора.

Масс-спектры тринитропроизводных **C66** также соответствуют трём видам фрагментации: отсутствие пика молекулярного иона, и базовым является пик иона $[M-NO_2]$; присутствие пика молекулярного иона максимальной интенсивности; пик молекулярного иона регистрируется с интенсивностью 1-2 %, а базовым является пик иона $[M-Cl]$.

При анализе продуктов нитрования 2,4,6-трихлорбифенила (ПХБ-30) **73** на хроматограмме зарегистрировано 6 пиков продуктов (Рисунок 6.76, стр. 239). При этом основными продуктами реакции являются динитропроизводные **C74**. Идентифицировано 3 пика, суммарная площадь которых составила 98 % от общей площади пиков продуктов, остальные – тринитропроизводные **C75**.

При анализе продуктов нитрования 2,4,5-трихлорбифенила (ПХБ-29) **70** на хроматограмме регистрируется 9 пиков производных, 6 из которых соответствуют динитропроизводным **C71**, а 3 – тринитропроизводным **C72**. Суммарная площадь пиков динитропроизводных **C71** составила около 76 %, а тринитропроизводных **C72** – 24 %.

При изучении масс-спектров ди- **C71, C74** и тринитропроизводных **C72, C75** из трихлорбифенилов **70, 73** соответственно установлено, что распад молекулярных ионов соответствует двум видам фрагментации. По первому виду фрагментации в масс-спектре регистрируется пик молекулярного иона с интенсивностью 1-2 %, базовый пик соответствует иону $[M-Cl]$. По второму виду фрагментации пик молекулярного иона

имеет максимальную интенсивность, и распад происходит путём отрыва [M-O], [M-NO], [M-NO₂].

При анализе продуктов нитрования смеси тетрахлорбифенилов **C76**, на хроматограмме зарегистрировано 10 пиков продуктов (Рисунок 6.8б, стр. 240). Основными продуктами реакции являются динитропроизводные **C77**. Идентифицировано 6 пиков, суммарная площадь которых составила более 97 % от общей площади пиков продуктов. Четыре пика соответствуют тринитропроизводным **C78**.

Как и в случае продуктов нитрования трихлорбифенилов **70,73** при изучении масс-спектров ди- **C77** и тринитропроизводных **C78** тетрахлорбифенилов установлено, что распад молекулярных ионов соответствует двум видам фрагментации. По первому виду фрагментации в масс-спектре регистрируется пик молекулярного иона с интенсивностью 1-5 %, базовый пик соответствует иону [M-Cl]. По второму виду фрагментации пик молекулярного иона имеет максимальную интенсивность, и распад происходит путём отрыва [M-O], [M-NO], [M-NO-CO], [M-NO₂].

При анализе продуктов нитрования смеси «Трихлорбифенил» **C79** на хроматограмме регистрируется большое количество пиков производных с временами удерживания большими, чем времена удерживания исходных конгенов ПХБ в смеси **C79** (Рисунок 6.9б, стр. 241). Из дихлорбифенилов смеси **C79** образуются ди- **C81** и тринитропроизводные **C82**, из трихлорбифенилов – моно- **C80**, ди- **C81** и тринитропроизводные **C82**, из тетра-, пента- и гексахлорбифенилов – моно- **C80** и динитропроизводные **C81**. При этом в максимальной степени в смеси продуктов содержатся динитропроизводные **C81**, суммарная площадь пиков таких производных составила более 84 %, а суммарная площадь пиков мононитропроизводных **C80** составила около 3 %, тринитропроизводных **C82** – 8 % от общей площади всех продуктов реакции.

Масс-спектры всех идентифицированных нитропроизводных **C80-C82** соответствуют двум типам фрагментации: наличие пика молекулярного иона с интенсивностью 1-5 % и пика [M-Cl] максимальной интенсивности; пик молекулярного иона является базовым. В каждом случае распады аналогичны описанным выше.

Сведения о количественном содержании всех нитропроизводных, синтезированных в разделе 6.10, представлены в Таблице 6.11 (стр. 248).

6.10.5. Нитрование смеси «Совол» C13

6.10.5.1. Методика нитрования

В трехгорлый реактор, снабженный механической мешалкой, обратным водяным холодильником и капельной воронкой и помещенный на кипящую водяную баню, вносили 195.6 г (0.6 моль) смеси «Совол» C13, основное содержание которой составляют пентахлорбифенилы [132,133]. Прикапывали при интенсивном перемешивании приготовленную при охлаждении нитрующую смесь, состоящую из 120 мл $\text{HNO}_{3(\text{к})}$ и 144 мл H_2SO_4 (20 % SO_3), в течение 1 ч. По окончании перемешивали 8 ч и вносили еще 20 мл олеума. Перемешивание продолжали в течение 6 ч, затем добавляли аналогичную первоначальной порцию нитрующей смеси. Через 9 ч прекращали перемешивание и отмывали желтый аморфный продукт нитрования горячей водой до pH 7. Получали 247.4 г твердого продукта желтого цвета C83 с т. пл. 72-74 °C. Выход в пересчете на динитропентахлорбифенилы составил 99 %. Хроматограмма продуктов нитрования C83 и их расшифровка представлена на Рисунке 3.1 (стр. 158).

ИК спектр (ν , см^{-1}): 895 (C–N); 1335, 1530 (NO_2); 3095 (C–H). Элементный анализ рассчитан на динитропентахлорбифенил. Найдено, %: C 34.19, H 0.76, Cl 42.68, N 6.77. $\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Cl}_5\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 34.61, H 0.73, Cl 42.57, N 6.73.

Многоступенчатая загрузка нитрующей смеси в процессе нитрования «Совола» C13 обоснована результатами качественной реакции Яновского [194,197,198].

6.10.5.2. Методика реакции Яновского

Холостой опыт реакции Яновского, проведенный с использованием смеси «Совола» C13, ацетона и раствора NaOH, представляет собой трехслойную несмешивающуюся после встряхивания жидкость (снизу вверх: конгенеры ПХБ C13, бесцветный раствор NaOH, неокрашенный ацетон).

По мере протекания реакции нитрования смеси C13 через каждые 2 ч отбирали из реактора пробы верхнего органического слоя (~ 0.6 г), добавляли 2 мл ацетона и 1 мл 10 %-ного раствора NaOH, встряхивали и осматривали в проходящем свете. Всего 11 проб.

Контрольный образец (12-ая проба), после которого реакция нитрования смеси C13 была закончена, представляет собой однородную непрозрачную в проходящем свете жидкость интенсивного коричневого цвета с красным оттенком. Пробы № 11, 12 были идентичными.

6.10.5.3. Особенности масс-спектров нитропроизводных, синтезированных из смеси С13

Для масс-спектров нитропроизводных **С83** характерно наличие молекулярных ионов. Состав кластеров в молекулярных ионах соответствует количеству атомов хлора в молекуле.

При изучении масс-спектров нитропроизводных **С83** показано, что возможно несколько направлений распада молекулярных ионов, аналогично нитропроизводным из разделов выше. На Рисунках А.2.80-А.2.84 (Приложение А.2, стр. 353-357) представлены масс-спектры, типичные для каждого вида зарегистрированных нитропроизводных **С83**, в Таблице 6.12 (стр. 249, 250) представлены данные масс-спектров этих производных.

Масс-спектры моонитропроизводных **С83** отвечают двум типам фрагментации. Для одного типа спектров характерно наличие высокоинтенсивного молекулярного иона и интенсивных характеристических ионов $[M-NO_2-Cl]^+$, $[M-NO_2-2Cl]^+$, $[M-NO_2-3Cl]^+$ (Рисунки А.2.80а, А.2.81а, Приложение А.2). Наряду с этим в спектрах регистрируются менее интенсивные ионы $[M-NO-CO]^+$, $[M-NO-CO-2Cl]^+$. Подобный распад характерен для ароматических нитросоединений [264].

В спектрах другого типа фрагментации моонитропроизводных **С83** молекулярные ионы имеют относительную интенсивность 10-25 %, а наиболее интенсивные пики дают ионы $[M-Cl]^+$ (Рисунки А.2.80б, А.2.81б, Приложение А.2). Характеристическими являются пики ионов $[M-Cl-NO_2]^+$, $[M-3Cl-NO_2]^+$. В ряде спектров моонитрогексахлорбифенилов **С83** присутствуют пики, отвечающие ионам $[M-Cl-CO]^+$ и $[M-2Cl-CO]^+$.

Фрагментация динитропроизводных **С83** также происходит двумя способами. Если в масс-спектрах имеются молекулярные ионы максимальной интенсивности (Рисунки А.2.82а, А.2.83а, А.2.84, Приложение А.2), то распад обычно протекает как путем отщепления двух групп NO_2^{\cdot} , так и групп NO^{\cdot} , CO , NO_2^{\cdot} ; далее происходит отрыв Cl^{\cdot} . Можно отметить, что пики ионов, образующихся при уходе двух групп NO_2^{\cdot} и Cl^{\cdot} , менее интенсивны, чем серия пиков, отвечающих последовательному отщеплению NO^{\cdot} -, CO -, NO_2^{\cdot} -, Cl^{\cdot} -фрагментов. Во втором способе фрагментации пик молекулярного иона имеет низкую интенсивность или отсутствует, базовым является ион $[M-Cl]^+$ (Рисунки А.2.82б, А.2.83б, Приложение А.2). В этих спектрах для динитропентахлорбифенилов **С83**

характеристическими являются пики ионов с m/z 252-256 $[M-2Cl-2NO_2]^+$, m/z 305-309 $[M-Cl-NO_2-CO]^+$ и m/z 275-279 $[M-Cl-NO_2-CO-NO]^+$. Вероятно, отщепление CO-группы возможно в результате перегруппировочного процесса, если исходная молекула нитропроизводного ПХБ содержит Cl и группу NO_2 в *орто*-положениях обоих фенильных колец [264]. При этом кислород NO_2 -группы замещает атом Cl, а далее уходит в составе CO-группы. Группа NO отщепляется позднее. Кроме того, во всех таких спектрах присутствуют пики ионов с m/z 242-246, которым можно приписать структуру $C_{10}H_2Cl_3NH$ $[M-Cl-NO_2-CO-Cl-CO]^+$.

Таким образом, масс-спектры нитропроизводных **C83** содержат большой набор фрагментов, отвечающих различным типам распада: на первом этапе могут отщепляться либо NO_2 ·-, либо NO-группы, либо Cl·.

Таблица 6.11. Данные масс-спектров нитропроизводных на основе бифенила и соединений **61, C64, 67, 70, 73, C76, C79**.

Шифр про- дукта ⁹	Брутто-формула	M ⁺	Содержание, % (число изомеров)								
			бифе- нил (C ₁₂ H ₁₀)	3-хлор- бифенил (C ₁₂ H ₉ Cl) 61	дихлорбифенил (C ₁₂ H ₈ Cl ₂)		Трихлорбифе- нил (C ₁₂ H ₇ Cl ₃)		тетрахлор- бифенил C76	«Трихлор- бифенил» C79	«Совол» C13
					C64	67	73	70			
0-3	C ₁₂ H ₇ (NO ₂) ₃	289	4.2 (1)								
0-4	C ₁₂ H ₆ (NO ₂) ₄	334	95.8 (4)								
1-3	C ₁₂ H ₆ Cl(NO ₂) ₃	323		79.9 (8)							
1-4	C ₁₂ H ₅ Cl(NO ₂) ₄	368		20.1 (2)							
2-2	C ₁₂ H ₆ Cl ₂ (NO ₂) ₂	312			90.0 (9)	19.9 (4)				5.9 (5)	
2-3	C ₁₂ H ₅ Cl ₂ (NO ₂) ₃	357			10.0 (4)	80.1 (5)				4.7 (5)	
3-1	C ₁₂ H ₆ Cl ₃ NO ₂	301								0.3 (1)	
3-2	C ₁₂ H ₅ Cl ₃ (NO ₂) ₂	346					98.8 (3)	77.5 (6)		56.4 (17)	
3-3	C ₁₂ H ₄ Cl ₃ (NO ₂) ₃	391					1.2 (3)	22.5 (3)		3.3 (4)	
4-1	C ₁₂ H ₅ Cl ₄ NO ₂	335								1.7 (3)	
4-2	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ (NO ₂) ₂	380							97.6 (6)	21.4 (15)	15.8 (5)
4-3	C ₁₂ H ₃ Cl ₄ (NO ₂) ₃	425							2.4 (4)		
5-1	C ₁₂ H ₄ Cl ₅ NO ₂	369								0.7 (2)	9.1 (6)
5-2	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ (NO ₂) ₂	414								0.5 (5)	54.3 (14)
6-1	C ₁₂ H ₃ Cl ₆ NO ₂	403								0.05 (1)	11.6 (9)
6-2	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ (NO ₂) ₂	448								0.02 (1)	6.7 (5)

³ первая цифра – число атомов хлоров, вторая цифра – число нитрогрупп

Таблица 6.12. Данные масс-спектров нитропроизводных ПХБ, синтезированных из смеси «Совол» **C13**.

Ион	m/z / интенсивность, %								
	C ₁₂ H ₄ Cl ₅ NO ₂		C ₁₂ H ₃ Cl ₆ NO ₂		C ₁₂ H ₄ Cl ₄ (NO ₂) ₂		C ₁₂ H ₃ Cl ₅ (NO ₂) ₂		C ₁₂ H ₂ Cl ₆ (NO ₂) ₂
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
M	369/25	369/100	403/10	403/100	-	380/100	-	414/100	448/100
M-Cl	334/100	-	368/100	-	345/100	-	379/100	-	-
M-Cl, CO	306/50	-	340/80	-	-	-	-	-	-
M-Cl, NO	304/20	-	338/25	338/18	315/10	-	349/25	-	383/30
M-Cl, NO ₂	288/48	288/75	322/35	322/95	-	-	333/30	-	-
M-Cl, CO, Cl	271/48	-	305/28	-	-	-	-	-	-
M-2Cl, NO ₂	253/23	253/20	287/20	287/20	-	-	-	-	-
M-Cl, CO, Cl, CO	-	-	277/25	-	-	-	-	-	-
M-Cl, NO, CO, Cl	241/50	241/12	-	275/12	-	-	-	-	-
M-Cl, NO ₂ , 2Cl	218/60	218/45	252/40	252/45	-	-	-	-	-
M-Cl, NO ₂ , 3Cl	183/15	183/10	-	217/11	-	-	-	-	-
M-NO	-	339/15	-	-	-	350/20	-	384/10	418/40
M-NO, CO	-	311/60	-	345/35	-	322/38	-	356/40	390/57

Окончание Таблицы 6.12.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
M-2(NO ₂)	-	-	-	-	288/7	288/25	322/15	322/20	356/30
M-Cl, NO ₂ , CO	-	-	-	-	271/30	-	305/25	305/15	-
M-2(NO ₂), Cl	-	-	-	-	253/10	253/35	287/11	287/38	321/40
M-Cl, NO ₂ , CO, NO	-	-	-	-	241/20	241/35	275/25	275/40	309/50
M-Cl, NO ₂ , CO, Cl	-	-	-	-	-	-	270/30	-	-
M-2(NO ₂), 2Cl	-	-	-	-	218/40	218/80	252/50	252/70	286/72
M-Cl, NO ₂ , CO, Cl, CO	-	-	-	-	208/20	-	242/50	-	-
M-Cl, NO ₂ , CO, NO, Cl	-	-	-	-	-	206/20	-	240/15	274/10
M-2(NO ₂), 3Cl	-	-	-	-	183/15	183/25	217/18	217/20	251/20
M-Cl, NO ₂ , CO, NO, 2Cl	-	-	-	-	171/18	171/18	205/30	205/18	239/20
M-2(NO ₂), 4Cl	-	-	-	-		-	182/20	182/20	216/35

6.11. Восстановление нитропроизводных С83

6.11.1. Методика восстановления

В трехгорлый реактор, снабженный механической мешалкой, обратным водяным холодильником и капельной воронкой и помещенный на кипящую водяную баню, вносили 41.6 г (0.10 моль) соединений **С83** и прикапывали в течение 1 ч приготовленную при охлаждении смесь из 162.7 г (0.72 моль) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 146 мл $\text{HCl}_\text{к}$. По окончании реакцию массу перемешивали 2 ч при той же температуре, охлаждали, декантировали водную фракцию, а органическую фазу промывали водой, раствором соды, водой до слабокислой среды. Твердый продукт растворяли в толуоле, осадок SnCl_4 отфильтровывали, толуол отгоняли, остаток вакуумировали. Выход сырца – диаминопентахлорбифенила **С84** (усредненная формула) составил 30.6 г (86 %). Продукт **С84** дополнительно перегоняли в вакууме масляного насоса, т. кип. 249-256 °С/4-6 мм рт. ст. Получали 25.3 г (71 %) соединений **С84**.

ИК спектр (ν , см^{-1}): 1600 (N-H); 3365, 3430 (NH_2). Элементный анализ рассчитан на диаминопентахлорбифенил. Найдено, %: С 40.57, Н 1.89, Cl 49.76, N 7.74. $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_5\text{N}_2$. Вычислено, %: С 40.43, Н 1.98, Cl 49.73, N 7.86.

Дополнительные данные о составе продуктов **С84** представлены в разделе 3.2 (стр. 164-168) и на Рисунке 3.2 (стр. 165).

6.11.2. Особенности масс-спектров аминопроизводных С84

Масс-спектры моно- и диаминопроизводных ПХБ **С84** содержат молекулярные ионы максимальной интенсивности.

Распад молекулярных ионов аминопроизводных **С84** однотипен. Сначала происходит последовательный отрыв атомов Cl^\cdot , затем при разрыве одного из фенильных фрагментов уходит H_2CN -группа, при этом регистрируется пик слабой интенсивности. Для диаминопроизводных ПХБ элиминируется вторая H_2CN -группа и оставшиеся атомы Cl^\cdot .

На Рисунках А.2.85 - А.2.89 (Приложение А.2, стр. 357-359) представлены масс-спектры, типичные для каждого вида зарегистрированных аминопроизводных **С84**, в Таблице 6.13 - данные масс-спектров этих производных.

Таблица 6.13. Данные масс-спектров аминопроизводных полихлорбифенилов **C84**.

Ион	m/z / интенсивность, %				
	$C_{12}H_4Cl_5NH_2$	$C_{12}H_3Cl_6NH_2$	$C_{12}H_4Cl_4(NH_2)_2$	$C_{12}H_3Cl_5(NH_2)_2$	$C_{12}H_2Cl_6(NH_2)_2$
M	339/100	373/100	320/100	354/100	388/100
M-HCl	-	338/3	284/5	318/17	354/3
M-HCl, Cl	269/35	303/43	250/25	284/40	318/45
M-3Cl	234/8	268/6	213/5	249/10	283/10
M-4Cl	198/8	232/7	179/5	213/10	247/11
M-4Cl, H ₂ CN	170/8	205/7	151/5	185/5	220/6
M-4Cl, H ₂ CN, HCl	134/18	171/3	-	-	-
M-4Cl, 2H ₂ CN	-	-	125/13	161/5	193/9

6.12. Взаимодействие нитропроизводных С83 с этиленгликолем и диэтиленгликолем

(Оксиэтилен- ω -ол)динитротетрахлорбифенилы С85. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и обратным водным холодильником, загружали 3.2 г (0.055 моль) KF, 10 мл (11.2 г, 0.180 моль) ЭГ и 10.4 г (0.025 моль) соединений **С83**. Реактор помещали на глицериновую баню и при энергичном перемешивании нагревали до 120-130 °С в течение 8 ч. Затем охлаждали, вносили 25 мл толуола и кипятили в течение 10 мин. Отделяли толуольный слой, промывали его водой, отгоняли толуол, вакуумировали в течение 10 мин при 80-60 °С/5-6 мм рт. ст. Получали 8.1 г (73 %) соединений **С85** в виде прозрачного твердого продукта коричневатого цвета, т. пл. 53-58 °С.

ИК спектр (ν , см⁻¹): 1100 (C-O-C); 1340, 1555 (NO₂); 3435 (O-H). Найдено, %: С 37.97, Н 1.49, Cl 32.56, N 6.49. C₁₄H₈Cl₄N₂O₆. Вычислено, %: С 38.04, Н 1.82, Cl 32.08, N 6.34.

Ди(оксиэтилен- ω -ол)динитротетрахлорбифенилы С86. Аналогично из 3.2 г (0.055 моль) KF, 15 мл (16.5 г, 0.160 моль) ДЭГ и 10.4 г (0.025 моль) соединений **С83** получали 9.6 г (79 %) соединений **С86** в виде светло-коричневой прозрачной вязкой массы.

ИК спектр (ν , см⁻¹): 1100 (C-O-C); 1320, 1540 (NO₂); 3380 (O-H). Найдено, %: С 39.82, Н 2.72, Cl 29.68, N 5.82. C₁₆H₁₂Cl₄N₂O₇. Вычислено, %: С 39.53, Н 2.49, Cl 29.17, N 5.76.

6.13. Взаимодействия полихлорбензолов и полихлорбифенилов с C₃F₇COOK в присутствии K₂S₂O₈

6.13.1. Синтез калийной соль перфтормасляной кислоты

Калийная соль перфтормасляной кислоты (C₃F₇COOK) во всех случаях получали *in situ* смешением эквимольных количеств калийной щелочи (40%-ный раствор в дистиллированной воде) и перфтормасляной кислоты, а затем рН реакционной массы доводили до рН \approx 10-11 добавлением калийной щелочи.

Во всех проведенных реакциях мольный избыток C₃F₇COOK по отношению к хлорорганическому объекту соответствует количеству незамещенных хлором атомов углерода, составляющих ароматическую структуру.

6.13.2. Типовая методика взаимодействия

К водному раствору 0.25 моль приготовленной *in situ* C_3F_7COOK добавляли 5.6 г (0.05 моль) ХБ, при интенсивном перемешивании нагревали реакционную смесь до 50 °С и вносили 10.0 г (0.037 моль) $K_2S_2O_8$. Продолжали нагревать реакционную смесь до 95 °С, а затем охлаждали ее до 40-50 °С и повторяли процедуру внесения 10.0 г (0.037 моль) $K_2S_2O_8$. Общее количество введенного в реакцию $K_2S_2O_8$ составило 40.5 г (0.15 моль). Реакционную смесь перемешивали 2 ч при 95 °С, охлаждали до 40-50 °С, затем добавляли 100 мл воды для растворения неорганических солей. При необходимости количество воды может быть увеличено. После растворения всех неорганических продуктов реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и экстрагировали $CHCl_3$ (2 x 30 мл). Хлороформные вытяжки объединяли, растворитель отгоняли, получали 9.8 г вязкой ярко-коричневой массы, анализировали методом ГХ-МС.

Результатами взаимодействия ХБ с C_3F_7COOK в присутствии $K_2S_2O_8$ являются соединения **C87-91**, количество изомеров которых и их строение установлено с помощью масс-спектрометрии (Таблица 6.14, стр. 256-262).

Аналогично из 4.4 г (0.03 моль) *o*-ДХБ или *n*-ДХБ, 0.12 моль C_3F_7COOK , приготовленной *in situ*, и 19.4 г (0.072 мол.) $K_2S_2O_8$ получали 9.5 г (или 9.2 г) вязкой ярко-коричневой массы, которая представляет собой смесь соединений **C87,88,C92-C111** (Таблица 6.14, стр. 256-262).

Аналогично из 9.0 г (0.05 моль) смеси трихлорбензолов **C21**, 0.16 моль C_3F_7COOK , приготовленной *in situ*, и 27.0 г (0.1 моль) $K_2S_2O_8$ получали 14.9 г вязкой ярко-коричневой массы, которая представляет собой смесь соединений **C93,C95,C97,C112-C118** (Таблица 6.15, стр. 263).

Аналогично из 2.2 г (0.010 моль) 1,2,3,4-ТеХБ, 0.022 моль C_3F_7COOK , приготовленной *in situ*, и 3.6 г (0.013 моль) $K_2S_2O_8$ получали 3.2 г вязкой ярко-коричневой массы, которая представляет собой смесь соединений **C97,C113-C116,C119-C129** (Таблица 6.16, стр. 264). Найдено, %: С 30.96; Н 0.13 (в пределах ошибки), Cl 8.06; F 58.41.

Аналогично из 1.0 г (0.005 моль) смеси хлорбифенилов **C61**, 0.048 моль C_3F_7COOK , приготовленной *in situ*, и 7.3 г (0.027 моль) $K_2S_2O_8$ получали 1.6 г вязкой ярко-коричневой массы, которая представляет собой смесь соединений **C130-C137** (Таблица 6.14, стр. 256-262).

Аналогично из 2.0 г (0.009 моль) смеси дихлорбифенилов **C67** или смеси дихлорбифенилов **C64**, 0.072 моль C_3F_7COOK , приготовленной *in situ*, и 11.7 г (0.043 моль) $K_2S_2O_8$ получали 2.9 г вязкой ярко-коричневой массы, которая представляет собой смесь соединений **C104,C106,C107,C135,C136,C138,C139-148** (Таблица 6.14, [стр. 256-262](#)).

Аналогично из 2.6 г (0.01 моль) смеси «Трихлорбифенил» **C79**, 0.07 моль C_3F_7COOK , приготовленной *in situ*, и 11.3 г (0.042 моль) $K_2S_2O_8$ получали 2.5 г вязкой ярко-коричневой массы, которая представляет собой смесь соединений **C104,C109,C139,C141,145,C149-C156** (Таблица 6.17, [стр. 265](#)).

Аналогично из 1.0 г (0.004 моль) трихлорбифенила **70**, 0.028 моль C_3F_7COOK , приготовленной *in situ*, и 4.5 г (0.017 моль) $K_2S_2O_8$ получали 0.9 г вязкой желтой массы, которая представляет собой смесь соединений **C105,C109,C148,C150,C151,C153,C155,C157,C159-C161** (Таблица 6.18, [стр. 266](#)).

Аналогично из 1.0 г (0.004 моль) трихлорбифенила **156**, 0.028 моль C_3F_7COOK , приготовленной *in situ*, и 4.5 г (0.017 моль) $K_2S_2O_8$ получали 0.8 г вязкой желтой массы, которая представляет собой смесь соединений **C150,C151** (Таблица 6.18, [стр. 266](#)).

Аналогично из 6.5 г (0.02 моль) смеси «Совол» **C13**, 0.104 моль C_3F_7COOK , приготовленной *in situ*, и 16.7 г (0.062 моль) $K_2S_2O_8$ получали 6.1 г вязкой желтой массы, которая представляет собой исходные соединения **C13**.

Таблица 6.14. Продукты взаимодействия моно- и дихлорированных ароматических соединений с C_3F_7COOK в присутствии $K_2S_2O_8$ и их содержание в выделенных смесях.

№ соед.	Содержание в смеси, %	Число изомеров	Молекулярный ион $m/z / I_{отн}, \%$	Характеристичные ионы $m/z / I_{отн}, \%$
1	2	3	4	5
Продукты взаимодействия на основе ХБ				
C87	12.7	3	280/22	261/4 $[M-F]^+$, 241/1 $[M-HF_2]^+$, 211/2 $[M-CF_3]^+$, 161/100 $[M-C_2F_5]^+$, 126/7 $[M-C_2F_5-Cl]^+$, 69/3 $[CF_3]^+$
C88	42.0	4	448/13	429/7 $[M-F]^+$, 409/2 $[M-HF_2]^+$, 379/1 $[M-CF_3]^+$, 329/100 $[M-C_2F_5]^+$, 310/1 $[M-C_2F_5-F]^+$, 210/52 $[M-2C_2F_5]^+$, 160/5 $[M-2C_2F_5-CF_2]^+$, 125/6 $[M-2C_2F_5-CF_2-Cl]^+$, 169/3 $[C_3F_7]^+$, 119/5 $[C_2F_5]^+$, 69/6 $[CF_3]^+$
C89	1.5	1	616/4	597/9 $[M-F]^+$, 547/1 $[M-CF_3]^+$, 497/100 $[M-C_2F_5]^+$, 378/7 $[M-2C_2F_5]^+$, 343/2 $[M-2C_2F_5-Cl]^+$, 205/4 $[M-2C_2F_5-2CF_3]^+$, 169/2 $[C_3F_7]^+$, 119/1 $[C_2F_5]^+$, 69/4 $[CF_3]^+$
C90	9.1	3	618/19	599/12 $[M-F]^+$, 579/3 $[M-HF_2]^+$, 499/3 $[M-C_2F_5]^+$, 449/61 $[M-C_3F_7]^+$, 329/100 $[M-C_3F_7-HC_2F_5]^+$, 210/20 $[M-C_3F_7-HC_2F_5-C_2F_5]^+$, 169/79 $[C_3F_7]^+$, 119/8 $[C_2F_5]^+$, 69/46 $[CF_3]^+$
91	14.8	1	786/2	767/5 $[M-F]^+$, 667/4 $[M-C_2F_5]^+$, 617/3 $[M-C_3F_7]^+$, 497/3 $[M-C_3F_7-HC_2F_5]^+$, 429/23 $[M-C_3F_7-C_2F_5-CF_3]^+$, 329/17 $[M-C_3F_7-C_2F_5-C_3F_7]$, 169/100 $[C_3F_7]^+$, 119/3 $[C_2F_5]^+$, 69/23 $[CF_3]^+$
	Сумма: 80.1			

1	2	3	4	5
Продукты взаимодействия на основе <i>o</i> -ДХБ/ <i>n</i> -ДХБ				
C92	30.5/32.2	2/1	314/35	295/2 [M-F] ⁺ , 275/2 [M-HF ₂] ⁺ , 245/1 [M-CF ₃] ⁺ , 195/100 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 160/6 [M-C ₂ F ₅ -Cl] ⁺ , 125/12 [M-C ₂ F ₅ -2Cl] ⁺ , 119/2 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/6 [CF ₃] ⁺
C93	7.2 /12.5	2/ 2	482/21	463/13 [M-F] ⁺ , 443/3 [M-HF ₂] ⁺ , 413/1 [M-CF ₃] ⁺ , 363/100 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 344/12 [M-C ₂ F ₅ -F] ⁺ , 244/61 [M-2C ₂ F ₅] ⁺ , 174/7 [M-2C ₂ F ₅ -2Cl] ⁺ , 169/9 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/7 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/11 [CF ₃] ⁺
C87	0.4/0.3	1/1	280/25	аналогично фрагментации соединений C87 (см. выше)
88	5.8/-	1/-	448/15	аналогично фрагментации соединений C88 (см. выше)
C94	-/3.3	-/2	296/38	227/2 [M-HF ₂] ⁺ , 176/100 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 147/6 [M-C ₂ F ₅ -HCO] ⁺ , 113/7 [M-C ₂ F ₅ -HCO-Cl] ⁺ , 119/2 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/8 [CF ₃] ⁺
C95	1.1/4.5	1/3	464/22	445/5 [M-F] ⁺ , 425/1 [M-HF ₂] ⁺ , 345/100 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 179/9 [M-2C ₂ F ₅ -F-CO] ⁺ , 169/1 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/3 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/8 [CF ₃] ⁺
96	-/1.3	-/1	330/100	291/1 [M-HF ₂] ⁺ , 211/3 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 160/59 [M-C ₃ F ₇] ⁺ , 132/34 [M-C ₃ F ₇ -CO] ⁺ , 169/5 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/8 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/2 [CF ₃] ⁺
C97	0.2/0.7	1/1	498/52	429/8 [M-F] ⁺ , 379/69 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 329/52 [M-C ₃ F ₇] ⁺ , 300/4 [M-C ₃ F ₇ -HCO] ⁺ , 212/100 [M-2C ₂ F ₅ -F-HCO] ⁺ , 181/29 [M-2C ₂ F ₅ -CF ₂ -CO] ⁺ , 147/9 [M-2C ₂ F ₅ -CF ₂ -CO-Cl] ⁺ , 169/26 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/17 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/6 [CF ₃] ⁺
C98	5.0/1.0	1/1	324/100	289/6 [M-Cl] ⁺ , 127/69 [M-COC ₃ F ₇] ⁺ , 99/52 [M-COC ₃ F ₇ -CO] ⁺ , 73/15 [M-COC ₃ F ₇ -CO-C ₂ H ₂ -Cl] ⁺ , 169/29 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/8 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/38 [CF ₃] ⁺

1	2	3	4	5
C99	2.0/4.4	2/1	492/51	473/51 [M-F] ⁺ , 373/31 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 295/17 [M-COC ₃ F ₇] ⁺ , 179/100 [M- COC ₃ F ₇ -CO- CF ₃ -F] ⁺ , 169/48 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/9 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/34 [CF ₃] ⁺
C100	6.5/-	3/-	484/6	465/4 [M-F] ⁺ , 315/100 [M-C ₃ F ₇] ⁺ , 296/20 [M-C ₃ F ₇ -F] ⁺ , 194/31 [M-C ₃ F ₇ -C ₂ F ₅] ⁺ , 145/45 [M-2C ₃ F ₇] ⁺ , 110/12 [M-2C ₂ F ₅ -Cl] ⁺ , 169/23 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/5 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/30 [CF ₃] ⁺
C101	5.3/8.0	1/1	652/12	633/6 [M-F] ⁺ , 533/3 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 483/11 [M-C ₃ F ₇] ⁺ , 363/5 [M-C ₃ F ₇ -HC ₂ F ₅] ⁺ , 314/0.2 [M-2C ₃ F ₇] ⁺ , 194/25 [M-2C ₃ F ₇ -HC ₂ F ₅] ⁺ , 169/100 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/5 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/26 [CF ₃] ⁺
102	-/1.9	-/1	668/4	667/2 [M-F] ⁺ , 567/1 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 517/3 [M-C ₃ F ₇] ⁺ , 397/1.5 [M-C ₃ F ₇ -HC ₂ F ₅] ⁺ , 348/3 [M-2C ₃ F ₇] ⁺ , 313/3 [M-2C ₃ F ₇ -Cl] ⁺ , 229/14 [M-2C ₃ F ₇ -C ₂ F ₅] ⁺ , 169/100 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/4 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/26 [CF ₃] ⁺
C103	2.5/-	2/-	688/5	669/2 [M-F] ⁺ , 569/0.1 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 519/37 [M-C ₃ F ₇] ⁺ , 350/3 [M-2C ₃ F ₇] ⁺ , 315/10 [M- 2C ₃ F ₇ -Cl] ⁺ , 231/2 [M-2C ₃ F ₇ -C ₂ F ₅] ⁺ , 169/100 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/10 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/43[CF ₃] ⁺
104	1.6/-	1/-	558/28	539/5 [M-F] ⁺ , 519/3 [M-HF ₂] ⁺ , 439/100 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 320/22 [M-2C ₂ F ₅] ⁺ , 234/12 [M- 2C ₂ F ₅ -HCl-CF ₂] ⁺ , 169/3 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/1 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/4 [CF ₃] ⁺
105	0.6/-	1/-	424/48	405/4 [M-F] ⁺ , 305/100 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 269/5 [M-C ₂ F ₅ -Cl] ⁺ , 235/34 [M-C ₂ F ₅ -2Cl] ⁺ , 199/9 [M-C ₂ F ₅ -2Cl-HCl] ⁺ , 119/6 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/4 [CF ₃] ⁺
106	-/0.3	-/1	406/100	287/6 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 267/94 [M-C ₂ F ₅ -HF] ⁺ , 232/22 [M-C ₂ F ₅ -HF-Cl] ⁺ , 169/14 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/6 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/3 [CF ₃] ⁺

1	2	3	4	5
107	0.4/-	1/-	574/26	555/6 [M-F] ⁺ , 455/100 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 419/2 [M-C ₂ F ₅ -HCl] ⁺ , 251/8 [M-C ₂ F ₅ -Cl-C ₃ F ₇] ⁺ , 169/22 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/8 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/6 [CF ₃] ⁺
108	-/0.4	-/1	422/100	284/8 [M-C ₂ F ₅ -H ₂ O] ⁺ , 250/6 [M-C ₂ F ₅ -H ₂ O-Cl] ⁺ , 169/34 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/16 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/61 [CF ₃] ⁺
C109	8.3/-	5/-	594/26	575/4 [M-F] ⁺ , 555/1 [M-HF ₂] ⁺ , 425/100 [M-C ₃ F ₇] ⁺ , 389/28 [M-C ₃ F ₇ -HCl] ⁺ , 363/66 [M-C ₃ F ₇ -HCl-Cl] ⁺ , 234/92 [M-C ₃ F ₇ -2HCl-C ₂ F ₅] ⁺ , 169/5 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/12 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/18 [CF ₃] ⁺
110	-/0.5	-/1	404/45	385/3 [M-F] ⁺ , 285/100 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 186/11 [M-C ₂ F ₅ -2Cl-HCO] ⁺ , 169/6 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/1 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/14 [CF ₃] ⁺
111	-/0.3	-/1	572/59	453/100 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 334/20 [M-2C ₂ F ₅] ⁺ , 248/8 [M-2C ₂ F ₅ -Cl-CF ₂] ⁺ , 169/3 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/1 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/8 [CF ₃] ⁺
Сумма: 77.1/71.4				
Продукты взаимодействия на основе монохлорбифенилов С61				
C130	2.3	2	356/29	337/2 [M-F] ⁺ , 237/100 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 201/18 [M-C ₂ F ₅ -HCl] ⁺ , 169/1 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/5 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/5 [CF ₃] ⁺
C131	45.4	10	524/20	505/5 [M-F] ⁺ , 485/1 [M-HF ₂] ⁺ , 405/100 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 369/1 [M-C ₂ F ₅ -HCl] ⁺ , 286/31 [M-2C ₂ F ₅] ⁺ , 250/4 [M-2C ₂ F ₅ -HCl] ⁺ , 201/9 [M-2C ₂ F ₅ -HCl-CF ₂] ⁺ , 119/1 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/1 [CF ₃] ⁺

1	2	3	4	5
C132	12.9	8	692/11	673/5 [M-F] ⁺ , 653/1 [M-HF ₂] ⁺ , 573/100 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 454/7 [M-2C ₂ F ₅] ⁺ , 419/5 [M-2C ₂ F ₅ -HCl] ⁺ , 300/9 [M-3C ₂ F ₅ -HCl] ⁺ , 169/2 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/1 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/3 [CF ₃] ⁺
C133	4.1	2	658/11	639/5 [M-F] ⁺ , 619/1 [M-HF ₂] ⁺ , 539/100 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 370/1 [M-C ₃ F ₇ -C ₂ F ₅] ⁺ , 301/5 [M-2C ₃ F ₇] ⁺ , 300/9 [M-2C ₃ F ₇ -C ₂ F ₅] ⁺ , 169/2 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/1 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/6 [CF ₃] ⁺
C134	1.3	3	826/13	807/12 [M-F] ⁺ , 787/3 [M-HF ₂] ⁺ , 707/100 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 419/7 [M-3C ₂ F ₅ -CF ₃] ⁺ , 169/52 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/8 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/38 [CF ₃] ⁺
C135	3.7	2	694/26	675/15 [M-F] ⁺ , 525/100 [M-C ₃ F ₇] ⁺ , 371/85 [M-C ₃ F ₇ -C ₂ F ₅ -Cl] ⁺ , 201/20 [M-2C ₃ F ₇ -C ₂ F ₅ -HCl] ⁺ , 169/26 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/8 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/44 [CF ₃] ⁺
C136	9.3	4	862/20	743/11 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 693/72 [M-C ₃ F ₇] ⁺ , 573/25 [M-C ₂ F ₅ -C ₃ F ₇] ⁺ , 405/100 [M-C ₂ F ₅ -2C ₃ F ₇] ⁺ , 385/56 [M-C ₂ F ₅ -2C ₃ F ₇ -HF] ⁺ , 351/11 [M-C ₂ F ₅ -2C ₃ F ₇ -F-Cl] ⁺ , 169/82 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/19 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/86 [CF ₃] ⁺
C137	1.4	2	702/18	683/6 [M-F] ⁺ , 663/2 [M-HF ₂] ⁺ , 583/100 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 386/1 [M-C ₂ F ₅ -COC ₃ F ₇] ⁺ , 169/17 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/3 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/14 [CF ₃] ⁺
Сумма: 80.4				
Продукты взаимодействия на основе дихлорбифенилов: с двумя атомами хлора в одном ароматическом кольце C67 / с двумя атомами хлора в двух ароматических кольцах C64				
C138	20.4/12.3	5/7	390/57	371/3 [M-F] ⁺ , 351/2 [M-HF ₂] ⁺ , 271/100 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 235/5 [M-C ₂ F ₅ -HCl] ⁺ 201/20 [M-C ₂ F ₅ -2Cl] ⁺ , 150/5 [M-2C ₂ F ₅ -HCl-CF ₂] ⁺ , 119/1 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/3 [CF ₃] ⁺
C104	1.7/10.9	3/8	558/25	аналогично фрагментации соединения 104 (см. выше)

1	2	3	4	5
C107	6.0/-	7/-	574/18	аналогично фрагментации соединения 107 (см. выше)
C139	4.6/-	6/-	742/25	723/3 [M-F] ⁺ , 703/2 [M-HF ₂] ⁺ , 623/100 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 457/5 [M-C ₂ F ₅ -F-CO] ⁺ , 169/12 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/6 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/40 [CF ₃] ⁺
C140	5.6/-	4/-	540/100	501/11 [M-HF ₂] ⁺ , 401/79 [M-C ₂ F ₅ -HF] ⁺ , 219/45 [M-C ₂ F ₅ -HF-Cl-CO] ⁺ , 169/9 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/7 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/15 [CF ₃] ⁺
C141	6.1/-	7/-	708/11	689/4 [M-F] ⁺ , 589/30 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 372/100 [M-2C ₂ F ₅ -CF ₂ -HCO-F] ⁺ 301/12 [M-3C ₂ F ₅ -CF ₂] ⁺ , 169/13 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/5 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/26 [CF ₃] ⁺
C106	2.3/-	4/-	406/100	аналогично фрагментации соединения 106 (см. выше)
C142	18.5/7.3	4/4	400/93	203/100 [M-COC ₃ F ₇] ⁺ , 175/37 [M-COC ₃ F ₇ -CO] ⁺ , 139/37 [M-COC ₃ F ₇ -CO-Cl] ⁺ , 115/6 [M-COC ₃ F ₇ -CO-Cl-C ₂ H ₂] ⁺ , 169/13 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/2 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/30 [CF ₃] ⁺
C143	10.8/15.6	5/10	568/32	549/3 [M-F] ⁺ , 449/100 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 371/5 [M-COC ₃ F ₇] ⁺ , 343/2 [M-COC ₃ F ₇ -CO] ⁺ , 252/1 [M-C ₂ F ₅ -COC ₃ F ₇] ⁺ , 224/26 [M-C ₂ F ₅ -COC ₃ F ₇ -CO] ⁺ , 201/9 [M-C ₂ F ₅ -COC ₃ F ₇ -CO-Cl] ⁺ , 169/10 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/2 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/10 [CF ₃] ⁺
144	1.5/-	1/-	560/38	541/7 [M-F] ⁺ , 441/4 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 391/100 [M-C ₃ F ₇] ⁺ , 355/36 [M-C ₃ F ₇ -HCl] ⁺ , 320/6 [M-C ₃ F ₇ -2HCl] ⁺ , 222/78 [M-2C ₃ F ₇] ⁺ , 152/35 [M-2C ₃ F ₇ -2HCl] ⁺ , 169/6 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/5 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/27 [CF ₃] ⁺
C145	0.6/2.6	1/2	728/38	709/6 [M-F] ⁺ , 689/2 [M-HF ₂] ⁺ , 559/100 [M-C ₃ F ₇] ⁺ , 390/50 [M-2C ₃ F ₇] ⁺ , 335/20 [M-2C ₃ F ₇ -C ₂ F ₅ -HCl] ⁺ , 169/24 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/12 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/38 [CF ₃] ⁺
132	-/1.5	-/1	692/11	аналогично фрагментации соединений C132 (см. выше)

1	2	3	4	5
C146	-/3.5	-/2	876/7	857/1 [M-F] ⁺ , 757/48 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 617/100 [M-2C₂F₅-HF]⁺ , 469/18 [M-3C ₂ F ₅ -HF-HCO] ⁺ , 169/61 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/21 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/76 [CF ₃] ⁺
C147	-/0.9	-/2	736/45	717/9 [M-F] ⁺ , 567/12 [M-C ₃ F ₇] ⁺ , 539/100 [M-COC₃F₇]⁺ , 251/32 [M-COC ₃ F ₇ -2C ₂ F ₅ -CF ₂] ⁺ , 169/60 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/15 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/70 [CF ₃] ⁺
C136	-/0.9	-/1	862/20	аналогично фрагментации соединений C136 (см. выше)
C148	-/10.1	-/8	896/54	877/17 [M-F] ⁺ , 857/3 [M-HF ₂] ⁺ , 777/8 [M-C ₂ F ₅] ⁺ , 707/100 [M-C₃F₇-HF]⁺ 553/34 [M-C ₃ F ₇ -HF-C ₂ F ₅ -HCl] ⁺ , 169/55 [C ₃ F ₇] ⁺ , 119/11 [C ₂ F ₅] ⁺ , 69/86 [CF ₃] ⁺
	Сумма: 78.3/65.6			

Таблица 6.15. Оценка содержания идентифицированных продуктов на основе смеси 1,2,3- и 1,2,4-трихлорбензола **C21**.

№ соед.	Брутто формула	Молекулярный ион $m/z/I_{\text{отн}}, \%$	Базовый ион m/z	Число изомеров	Содержание продуктов, %
C112	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{C}_3\text{F}_7$	348/23	229	5	22.6
113	$\text{C}_6\text{HCl}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_2$	516/28	397	1	2.9
C93	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{F}_7)_2$	482/21	363	3	12.5
114	$\text{C}_6\text{Cl}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{OH}$	532/16	413	1	2.9
97	$\text{C}_6\text{HCl}_2(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{OH}$	498/52	212	1	0.6
C115	$\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{F}_7)_3\text{OH}$	666/8	547	3	3.9
95	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{OH}$	464/22	345	1	0.6
C116	$\text{C}_6\text{HCl}(\text{C}_3\text{F}_7)_3\text{OH}$	632/15	513	3	2.1
C117	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_2$	518/23	349	2	16.0
C118	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$	686/4	169	3	7.0
Общее содержание идентифицированных продуктов					71.1

Таблица 6.16. Оценка содержания идентифицированных продуктов на основе 1,2,3,4-TeXB.

№ соед.	Брутто формула	Молекуляр- ный ион m/z / $I_{\text{отн}}\%$	Базовый ион m/z	Число изомеров	Содержание продуктов, %
C113	$\text{C}_6\text{HCl}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_2$	516/28	397	4	4.7
C114	$\text{C}_6\text{Cl}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{OH}$	532/16	413	7	6.5
C97	$\text{C}_6\text{HCl}_2(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{OH}$	498/52	212	4	4.0
C115	$\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{F}_7)_3\text{OH}$	666/8	547	6	0.9
116	$\text{C}_6\text{HCl}(\text{C}_3\text{F}_7)_3\text{OH}$	632/15	513	1	0.2
119	$\text{C}_6\text{HCl}_4\text{C}_3\text{F}_7$	382/23	263	1	5.6
C120	$\text{C}_6\text{HCl}_3\text{C}_3\text{F}_7\text{OH}$	364/23	245	3	2.3
C121	$\text{C}_6\text{Cl}_4\text{C}_3\text{F}_7\text{OH}$	398/100	398	2	1.7
122	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{OCOC}_3\text{F}_7$	392/48	169	1	0.4
123	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4(\text{C}_3\text{F}_7)_2$	552/6	214	1	2.9
C124	$\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Cl}_6\text{C}_3\text{F}_7\text{OH}$	542/100	542	3	0.4
C125	$\text{C}_{12}\text{HCl}_7\text{C}_3\text{F}_7\text{OH}$	576/100	576	3	0.2
126	$\text{C}_{12}\text{HCl}_6\text{C}_3\text{F}_7(\text{OH})_2$	558/87	69	1	0.1
C127	$\text{C}_{12}\text{Cl}_7\text{C}_3\text{F}_7(\text{OH})_2$	592/13	423	2	0.1
C128	$\text{C}_{12}\text{HCl}_6(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{OH}$	710/44	591	3	0.1
C129	$\text{C}_{12}\text{Cl}_6(\text{C}_3\text{F}_7)_2(\text{OH})_2$	726/71	591	6	0.6
Общее содержание идентифицированных продуктов					30.7

Таблица 6.17. Оценка содержания идентифицированных продуктов на основе смеси
«Трихлорбифенил» **C79**.

№ соед.	Брутто формула	Молекулярный ион m/z / $I_{отн.}\%$	Базовый ион m/z	Число изомеров	Содержание продуктов, %
C104	$C_{12}H_6Cl_2(C_3F_7)_2$	558/28	439	3	0.4
145	$C_{12}H_7Cl_2(C_3F_7)_3$	728/9	69	1	0.1
109	$C_{12}H_7Cl_3(C_3F_7)_2$	594/55	371	1	0.7
C149	$C_{12}H_6Cl_3(C_3F_7)_3$	762/50	69	2	0.4
150	$C_{12}H_8(OCOC_3F_7)_2$	578/89	381	1	0.8
C151	$C_{12}H_7Cl(OCOC_3F_7)_2$	612/100	612	4	1.8
C152	$C_{12}H_7Cl_2OCOC_3F_7$	434/62	202	6	1.4
153	$C_{12}H_6Cl_3OCOC_3F_7$	468/54	236	1	0.1
C141	$C_{12}H_5Cl(C_3F_7)_3OH$	708/11	372	2	0.2
C139	$C_{12}H_4Cl_2(C_3F_7)_3OH$	742/32	623	5	0.9
C154	$C_{12}H_3Cl_3(C_3F_7)_3OH$	776/29	69	4	0.3
146	$C_{12}H_4Cl(C_3F_7)_4OH$	876/7	617	1	0.03
C155	$C_{12}H_7Cl_3(C_3F_7)_4$	932/17	201	6	0.4
Общее содержание идентифицированных продуктов					7.5

Таблица 6.18. Оценка содержания идентифицированных продуктов на основе 2,4,5- **70** и 2,5,4'-трихлорбифенила **156** (ПХБ-29 и ПХБ-31 соответственно).

№ соед.	Брутто формула	Молекуляр ный ион m/z / $I_{\text{отн}}$ %	Базовый ион m/z	Число изомеров		Содержание продуктов, %	
				из соед. 70	из соед. 156	из соед. 70	из соед. 156
C109	$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_2$	594/55	371	3	-	6.0	-
C149	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$	762/50	69	2	-	2.2	-
C151	$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}(\text{OCOC}_3\text{F}_7)_2$	612/100	612	1	2	0.4	2.1
C152	$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_2\text{OCOC}_3\text{F}_7$	434/62	202	3	2	8.0	2.4
C155	$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_4$	932/17	201	6	-	5.1	-
C105	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{C}_3\text{F}_7$	424/48	305	2	-	8.8	-
C157	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_3\text{C}_3\text{F}_7\text{OH}$	440/100	440	1	-	0.4	-
C158	$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{OH}$	608/100	608	3	-	1.0	-
C159	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3\text{OH}$	776/29	69	4	-	3.0	-
C160	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{F}_7)\text{OCOC}_3\text{F}_7$	602/7	483	5	-	3.0	-
C161	$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{OCOC}_3\text{F}_7$	772/20	169	3	-	2.0	-
Общее содержание идентифицированных продуктов						39.9	4.5

6.14. Методика проведения бактериальной деструкции производных ПХБ

Методика биоразложения производных $[\text{C19}, \text{C20}]_{\text{ПЭГ-4}}$ и $[\text{C19}, \text{C20}]_{\text{ПЭГ-22}}$ подробно представлена на **стр. 193**.

6.14.1. Методика биоразложения смеси производных C14, C16, C17

Бактериальную деструкцию проводили в эксперименте с «отмытыми» клетками. Бактериальную культуру предварительно выращивали в колбах объемом 250 мл с 50 мл жидкой минеральной среды Раймонда, с добавлением бифенила в качестве источника углерода (1 г/л), на термостатируемой качалке (120 об/мин) при 28 °С до $\text{ОП}_{600}=1.0$. Отмытые дважды в минеральной среде Раймонда клетки в концентрации $1.5 \cdot 10^9$ КОЕ/мл (1 мл, $\text{ОП}_{600} = 2.0$) переносили во флаконы с тефлоновыми крышками.

Смесь продуктов **C14, C16, C17** вносили во флаконы с бактериальной культурой двумя способами: 1) в виде ацетонового раствора до конечной концентрации 0.47 мг/мл; 2) в виде водного раствора с ПАВ до конечной концентрации 0.15 мг/мл.

Инкубирование проводили на термостатируемой качалке (120 об/мин) при 28 °С в течение 14 сут. Пробы для анализа эффективности бактериальной деструкции отбирали с интервалом в 24 ч, а также сразу после внесения смеси продуктов **C14,C16,C17**.

6.14.2. Методика получения стабильных эмульсий продуктов C14,C16,C17 в воде

Навеску смеси соединений **C14,C16,C17** массой 0.0300-0.0350 г помещали в закрытый стакан со 100 мл дистиллированной воды, нагревали до 60 °С при интенсивном перемешивании и вносили навеску ПАВ массой 0.0010-0.0020 г. Перемешивание продолжали 5-10 мин, массу охлаждали и подвергали визуальному осмотру. В случае, если на дно стакана оседали коричневые капли продуктов **C14,C16,C17**, массу снова нагревали до 60 °С и добавляли очередную навеску ПАВ массой 0.0010-0.0020 г. Далее всю процедуру повторяли до тех пор, пока навеска ПАВ не превысит навеску продуктов **C14,C16,C17** в 20 раз. Если при этом не наблюдалось образования стабильной эмульсии производных ПХБ **C14,C16,C17**, результат считался отрицательным. В случае образования стабильной эмульсии производных ПХБ **C14,C16,C17** при внесении навесок ПАВ в размере меньшем, чем 20-кратное превышение навески продуктов **C14,C16,C17**, результат считался положительным. По окончании для подтверждения неизменности продуктов **C14,C16,C17** брали 50 мл приготовленной эмульсии, подкисляли $\text{HCl}_{(\text{конц.})}$, экстрагировали CHCl_3 (2 x 15 мл) и анализировали полученный экстракт ГХ-МС.

Перечень использованных ПАВ представлен на **стр. 201**.

ВЫВОДЫ

1. Показана перспективность реакций нуклеофильного и электрофильного замещения, а также взаимодействий радикального типа для модельных и технических полихлорированных бифенилов (ПХБ) как стадии предподготовки техногенных хлорароматических отходов для их обезвреживания.

2. На основании рассчитанных для молекул конгенов ПХБ значений энергий граничных орбиталей ($E_{\text{ВЗМО}}$ и $E_{\text{НСМО}}$), абсолютной химической жесткости (η), глобального индекса электрофильности (ω), зарядов на атомах углерода (q) и торсионных углов (ϕ) впервые установлено, что:

- с увеличением количества атомов хлора в конгенерах ПХБ электрофильные свойства и жесткость хлорароматических молекул возрастают;
- первичную атаку нуклеофила можно спрогнозировать на основании наибольшего значения q для атома углерода связи C-Cl в молекулах ПХБ;
- близость значений q в одном и том же конгенере ПХБ приводит к отсутствию селективности реакций, протекающих по механизму S_N .

3. Впервые осуществлены взаимодействия конгенов ПХБ с алкоголями и спиртами в присутствии щелочи, протекающие как взаимодействия между жесткой кислотой и жестким основанием. Установлен факт исчерпывающей конверсии три-, тетра-, пента-, гекса- и гептахлорбифенилов во взаимодействии с неопентилгликолем в присутствии щелочи.

4. Показано, что при снижении основности спиртов их взаимодействие с ПХБ в присутствии щелочи приводит к протеканию конкурирующего процесса - замещения атомов хлора на гидроксигруппу. Процесс гидроксилирования ПХБ целесообразно проводить в неводных средах при температурах выше 100 °C.

5. Впервые на примере реакции нитрования ПХБ установлено, что количество введенных электрофильных групп находится в обратной зависимости от количества атомов хлора в исходных соединениях: чем меньше атомов хлора содержит конгенер, тем более глубокому нитрованию он подвержен.

6. Впервые осуществлены взаимодействия конгенов ПХБ с солями перфторкарбоновых кислот в присутствии персульфата калия в водных средах, приводящие к преимущественному образованию продуктов (поли)перфторалкилирования. Установлено снижение конверсии конгенов ПХБ в условиях радикальной реакции в ряду монохлор- > дихлор- > трихлор- > тетрахлорбифенилы, что соответствует аналогичному ряду для полихлорбензолов.

7. Предложен способ обезвреживания технических ПХБ посредством сочетания химических и микробиологических методов. Показано, что производные ПХБ, синтезированные во взаимодействиях конгенов ПХБ со спиртами в присутствии щелочи, в условиях биоразложения деградируют без накопления токсичных соединений. Установлен высокий деградативный потенциал бактериального штамма *Rhodococcus wratislaviensis* КТ112-7 по отношению к алкокси- и гидроксипроизводным ПХБ.

8. Показана принципиальная возможность создания практически полезных материалов на основе производных ПХБ. Установлено, что продукты, синтезированные в реакции технической смеси ПХБ «Совол» с высшими полиэтиленгликолями в присутствии щелочи, являются эффективными присадками к индустриальным маслам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно нормативной документации РФ сегодня под термином «ПХБ-содержащие отходы» понимаются все материалы, в состав которых входят ПХБ независимо от их количественного вклада в данный материал. Такими материалами могут быть, например, минеральные масла с добавками ПХБ или загрязненные ими; части электротехнического оборудования (трансформаторов или конденсаторов), выполненные из картона или пластика и пропитанные ПХБ; обтирочный материал (ветошь, ткань) со следами ПХБ; сами ПХБ, которые ранее использовали в качестве заливочных жидкостей (концентрация ПХБ близка к 100 %) и др.

На состоявшейся «Экспертной сессии по вопросу научного обоснования дополнительных обязательств Российской Федерации в рамках договоров и конвенций в области охраны окружающей среды и природопользования» (г. Москва, 14 апреля 2015 г., ФАНО России) в докладе начальника Управления государственного экологического надзора (Росприроднадзор) Соколовой Н.Р. отмечалось, что ПХБ-содержащие отходы являются опасными материалами, и сегодня, кроме инвентаризации, сбора, складирования и хранения, для них не предусмотрено никаких других технологических операций. Однако для выполнения требований Стокгольмской конвенции, ратифицированной РФ, необходимо за сравнительно короткий период уничтожить все СОЗ подписанного перечня, в том числе ПХБ. В сложившейся ситуации нужны четкие подзаконные акты, которые позволили бы вывести ПХБ из-под понятия «опасные материалы», и только тогда возможно приступить к безопасному обезвреживанию (уничтожению) этих техногенных отходов.

Сегодня в РФ над проблемами утилизации ПХБ, в том числе, химическими методами, успешно, на наш взгляд, работают несколько научных групп, среди которых:

- сотрудники химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (МГУ, академик В.В. Лунин, профессор Е.С. Локтева);
- сотрудники Института химии Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ, профессор Т.Е. Жеско, профессор В.П. Боярский);

- сотрудники Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН, академик В.Н. Пармон, профессор Н.Ю. Адонин);
- сотрудники Института экологии и генетики микроорганизмов Уральского отделения Российской академии наук (ИЭГМ УрО РАН, член-корреспондент В.А. Демаков, профессор Е.Г. Плотникова);
- сотрудники Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН, академик О.Н. Чупахин, профессор В.И. Салоутин).

Основным направлением работ научных групп МГУ и ИК СО РАН является восстановительное дегалогенирование (гидродехлорирование) ПХБ, целью которого является синтез незамещенного бифенила. Бифенил - продукт, из которого ранее производили ПХБ и который можно вернуть химической промышленности для синтеза на его основе традиционных полезных материалов.

Основными научными изысканиями сотрудников СПбГУ и ИОС УрО РАН являются методы заместительного дехлорирования, которые позволяют уменьшить количество атомов хлора в исходных ПХБ и получить их производные. Областью использования производных ПХБ может стать химическая промышленность, для которой эти новые химические соединения будут являться полупродуктами для производства полезных материалов. По результатам представленной работы установлено, что некоторые из производных ПХБ проявляют полезные для практики свойства, а процессы заместительного дехлорирования в ПХБ могут быть стадией предподготовки техногенных отходов для их дальнейшего обезвреживания, например, микробиологическими методами.

Надежные перспективы в области уничтожения ПХБ имеют российские микробиологи. Так, сотрудниками ИЭГМ УрО РАН оценены возможности различных бактериальных штаммов для процессов полной минерализации техногенных хлорароматических отходов, выведены собственные аэробные штаммы, которые показывают высокий деградационный потенциал по отношению к ПХБ. Совместно с сотрудниками ИОС УрО РАН проведены исследования по биоразложению водорастворимых и нерастворимых в воде производных ПХБ. Показано, что в результате микробиологической деструкции накопление токсичных веществ отсутствует.

Необходимо отметить, что отечественных технических марок ПХБ существует немало («Трихлорбифенил», «Совол», «Совтол», «Нитросовол» и др.), и степень их хлорирования разная. С точки зрения химической переработки ПХБ, к каждой марке необходим индивидуальный подход, поскольку, как отмечалось в данной работе, реакционная способность конгенов технических смесей разная.

На упомянутой выше «Экспертной сессии...» в докладе генерального директора ООО НИИЦ «Синтез» Трегера Ю.А. отмечалось, что имеющиеся в РФ установки для уничтожения ПХБ методом сжигания не соответствуют международным стандартам (правилу «трех Т») и не могут эксплуатироваться. Следовательно, решение проблемы обезвреживания ПХБ кроется в использовании комплексных и комбинированных подходов к переработке токсичных отходов. Сегодня какие-либо другие альтернативы по этой проблеме в РФ отсутствуют.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Русские сокращения

- СОЗ – стойкие органические загрязнители
ДДТ - (1,1,1-трихлор-2,2-ди(*пара*-хлорфенил))этан
ПХБ – полихлорированные бифенилы, полихлорбифенилы
ПХДД - полихлордибензодиоксины
ПХДФ – полихлордibenзофураны
ГХ – газовая хроматография
ГХ-МС – газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектором
ПВД – пламенно-ионизационный детектор
ДБУ- 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен
ТМГ – тетраметиленгликоль, 14-бутандиол
ГМТА – гексаметилентетрамин
ТГФ – тетрагидрофуран
н. у. – нормальные условия
ПАВ – поверхностно-активные вещества
ЧАС – четвертичные аммониевые соли
ВМС – высокомолекулярные соединения
ТДМ - термодинамическое моделирование
ЖМКО – теория жестких-мягких кислот-оснований
ГФ – газовая фаза
2-АЭ – 2-аминоэтанол
ДЭА – диэтанолламин
ТЭА – триэтанолламин
ПЭГ – полиэтиленгликоль
ЭГ - этиленгликоль
ДЭГ – диэтиленгликоль
НПГ – неопентилгликоль, 2,2-диметил-1,3-пропандиол

ТМП – триметилпропан

ВЭЖХ-МСД – высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектором

ТФЭ - 2,2,2-трифторэтанол

ВМС – высокомолекулярные соединения

ХБ – хлорбензол

o-ДХБ – *орто*-дихлорбензол

n-ДХБ – *пара*-дихлорбензол

Латинские сокращения

UNEP - United Nations Environment Programme

RB3LYP/6-31G(d) – гибридный метод Бекке – Ли – Янга – Парра с базисом 6-31G(d)

$E_{\text{ВЗМО}}$ – энергия высшей занятой молекулярной орбитали

$E_{\text{НСМО}}$ – энергия низшей свободной молекулярной орбитали

ΔE – энергетическая щель

I_P – потенциал ионизации

E_A – сродство к электрону

ΔH°_{298} - стандартная энтальпия образования

$H^\circ_{298} - H^\circ_0$ - приращение энтальпии от 0 до 298 К

$C_p^\circ_{298}$ - стандартная теплоемкость

$C_p(T)$ – зависимость стандартной теплоемкости от температуры

S°_{298} – энтропия

DFT - Density Functional Theory (теория функционала плотности)

NIST05 - National Institute of Standards and Technology (масс-спектрометрические базы данных, версия 2005 г.)

Греческие буквы

η – абсолютная химическая жесткость

ω - глобальный индекс электрофильности

μ – химический потенциал, эВ

ϕ – торсионный угол между ароматическими циклами бифенила при вращении относительно простой С-С-связи

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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. Пат. 2005519 Российская Федерация, МПК⁵ А62D3/00. Способ термохимического обезвреживания высокотоксичных веществ и устройство для его осуществления / А.И. Папуша.; заявитель и патентообладатель А.И. Папуша (RU). – № 5050529/23; заявл. 19.05.1992; опубл. 15.01.1994 // Изобретения. Полезные модели. – № 1. – С. 36.
3. Диоксины в России / Н.А. Ключев, Б.А. Курляндский, Б.А. Ревич, Б.Н. Филатов. – М.: ООО Типография «Нефтяник», 2001. – 212 с.
4. Reductive dechlorination for remediation of polychlorinated biphenyls / B.-Z.Wu, H.-Y. Chen, S.-J. Wang, C.-M. Wai, W. Liao, K.-H. Chiu // Chemosphere. – 2012. – V. 88. – P. 757–768.
5. Noma, Y. Pathways for the degradation of PCBs by palladium-catalyzed dechlorination / Y. Noma, M. Ohno, S.-I. Sakai // Fresenius Environ. Bull. – 2003. – V. 12, № 3. – P. 302–308.
6. Rodriguez, J.G. A new advanced method for heterogeneous catalyzed dechlorination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in hydrocarbon solvent / J.G. Rodriguez, A. Lafuente // Tetrahedron Lett. – 2002. – V. 43, № 52. – P. 9581–9583.
7. Study on hydrodechlorination of polychlorinated biphenyls during pyrolysis in the presence of a catalyst / E. Lorenc-Grabowska, J. Yperman, G. Gryglewicz, S. Hoste, R. Carieer // Fuel. – 2006. – V. 85, № 3. – P. 374–381.
8. Pd/C-catalyzed practical degradation of PCBs at room temperature / A. Kume, Y. Monguchi, K. Hattori, H. Nagase, H. Sajiki // Appl. Catal. B - Environ. – 2008. – V. 81, № 3/4. – P. 274–282.
9. Thermal desorption of polychlorobiphenyls from contaminated soils and their hydrodechlorination using Pd- and Rh-supported catalysts / A. Aresta, A. Dibenedetto, C.

Fragale, P. Gianoccaro, C. Pastore, D. Zammiello, C. Ferragina // *Chemosphere*. – 2008. – V. 70, № 6. – P. 1052–1058.

10. Наносистемы Pd/Сибунит - эффективные катализаторы процесса гидродехлорирования токсичных хлорароматических продуктов / А.В. Мехаев, М.Г. Первова, О.П. Таран, И.Л. Симакова, В.Н. Пармон, М.А. Саморукова, Ю.Г. Ятлук // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. – 2010. – Т. 8, № 4. – С. 803–815.

11. Жидкофазное деchlorирование токсичных техногенных продуктов с использованием нанодисперсных палладиевых катализаторов на основе Сибунита / А.В. Мехаев, М.Г. Первова, О.П. Таран, И.Л. Симакова, В.Н. Пармон, М.А. Саморукова, В.П. Боярский, Т.Е. Жеско, В.И. Салоутин, Ю.Г. Ятлук // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2011. – Т. 19. – С. 170–186.

12. The effect of solvent concentration on the use of palladized-iron for the step-wise dechlorination of polychlorinated biphenyls in soil extracts / N.E. Korte, O.R. West, B.G. Liang, J.L. Zutman, Q. Fernando // *Waster Manage.* – 2002. – V. 22, № 3. – P. 343–349.

13. Lowry, G.V. Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zerovalent iron in a water/methanol solution / G.V. Lowry, K.M. Johnson // *Environ. Sci. Technol.* – 2004. – V. 38, № 19. – P. 5208–5216.

14. Fang, Y. Dechlorination kinetics of monochlorobiphenyls by Fe/Pd: Effects of solvents, temperature, and PCB concentration / Y. Fang, S.R. Al-Abed // *Appl. Catal. B - Environ.* – 2008. – V. 78, № 3/4. – P. 371–380.

15. Reductive dechlorination 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl (PCB77) using palladium or palladium/iron nanoparticles and assessment of the reduction in toxic potency in vascular endothelial cells / K. Venkatachalam, X. Arzuaga, N. Chopra, V.G. Gavalas, J. Xu, D. Bhattacharyya, B. Henning, L.G. Bachas // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – V. 159, № 2/3. – P. 483–491.

16. Simultaneous determination of total biphenyl and dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) by dechlorination with Fe/Pd and Mg/Pd bimetallic particles and flame ionization detection gas chromatography / M.D. Engelman, R. Hutchenson, K. Henschied, R. Neal, I.F. Cheng // *Microchem. J.* – 2003. – V. 74, № 1. – P. 19–25.

17. Agarwal, S. Enhanced corrosion-based Pd/Mg bimetallic system for dechlorination of PCBs / S. Agarwal, S.R. Al-Abed, D.D. Dionysiou // *Environ. Sci. Technol.* – 2007. – V. 41, № 10. – P. 3722–3727.

18. Hadnagy, E. Dechlorination of polychlorinated biphenyls, naphtalenes and dibenzo-p-dioxins by magnesium/palladium bimetallic particles / E. Hadnagy, L.M. Rauch, K.H. Gardner // *J. Environ. Sci. Heal. A* – 2007. – V. 42, № 6. – P. 685–695.
19. Wu, O. Approaches to the determination of polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations in soils/sediments by dechlorination to biphenyl / O. Wu, W.D. Marshall // *Int. J. Environ. An. Ch.* – 2001. – V. 80, № 1. – P. 27–38.
20. Zahran, E.M. Reactivity of Pd/Fe bimetallic nanotubes in dechlorination of coplanar polychlorinated biphenyls / E.M. Zahran, D. Bhattacharyya, L.G. Bachas // *Chemosphere.* – 2013. – V. 91. – P. 165–171.
21. Varanasi, P. Remediation of PCB contaminated soils using iron nano-particles / P. Varanasi, A. Fullana, S. Sidhu // *Chemosphere.* – 2007. – V. 66, № 6. – P. 1031–1038.
22. Escobar, I.C. Membrane developed systems for water and wastewater treatment / I.C. Escobar // *Environ. Prog.* – 2005. – V. 24, № 4. – P. 355–357.
23. Xu, J. Membrane-based bimetallic nanoparticles for environmental remediation: Synthesis and properties / J. Xu, D. Bhattacharyya // *Environ. Prog.* – 2005. – V. 24, № 4. – P. 358–366.
24. Введение неблагородного металла как способ повышения каталитической активности Pd/C в гидродехлорировании экотоксикантов / Е.В. Голубина, Е.С. Локтева, С.А. Качевский, В.В. Лунин, П. Тундо // *Зеленая химия.* – 2004. – С. 215–223.
25. Xu, Y. Subcolloidal Fe/Ag particles for reductive dehalogenation of chlorinated benzenes / Y. Xu, W.-X. Zhang // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2000. – V. 39, № 7. – P. 2238–2244.
26. Zhang, W.-X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview / W.-X. Zhang // *J. Nanopart. Res.* – 2003. – № 5. – P. 323–332.
27. Kinetics on the composition of polychlorinated biphenyls with activated carbon-supported iron / Y. Sun, M. Takaoka, N. Takeda, T. Matsumoto, K. Oshita // *Chemosphere.* – 2006. – V. 65, № 2. – P. 183–189.
28. Hydrodechlorination of dichlorobiphenyls over Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts prepared by spray-drying method / G. Gryglewicz, M. Stolarski, S. Gryglewicz, A. Klijanienko, W. Piechocki, S. Hoste, I. Van Driessche, R. Carleer, J. Yperman // *Chemosphere.* – 2006. – V. 62, № 1. – P. 135–141.
29. Weber, R. Low temperature decomposition of PCB by TiO₂-based V₂O₅/WO₃ catalyst: evaluation of the relevance of PCDF formation and insights into the step of oxidative

destruction of chlorinated aromatics / R. Weber, T. Sakurai // Appl. Catal. Sect. B - Environ. – 2001. – V. 34, № 2. – P. 113–127.

30. Combustion of chlorinated hydrocarbons in catalyst-coated sintered metal fleece reactors / K. Everaert, M. Mathieu, J. Baeyens, E. Vansant // J. Chem. Technol. Biotech. – 2003. – V. 78, № 2/3. – P. 167–172.

31. Jackman, S.A. SACRED – a novel catalytic process for the environmental remediation of polychlorinated biphenyls (PCBs) / S.A. Jackman, C.J. Knowles, G.K. Robinson // Chemosphere. – 1999. – V. 38, № 8. – P. 1889–1900.

32. Трухин, Д.В. Дехлорирование полихлорароматических соединений под действием восстановительной системы $\text{NiCl}_2 - 2,2'$ -бипиридил (или 1,10-фенантролин) – Zn / Д.В. Трухин, Н.Ю. Адонин, В.Ф. Стариченко // Журн. органич. химии. – 2000. – Т. 36, № 8. – С. 1261–1262.

33. Pittman, C.U. Dechlorination of polychlorobiphenyls using NaBH_4 and $\text{NaBH}_4/\text{LiCl}$ at 120–310 °C in glyme solvents / C.U. Pittman, C. Yang // J. Hazard. Mater. – 2001. – V. 82, № 3. – P. 299–311.

34. Лунин, В.В. Каталитическое гидродегалогенирование органических соединений / В.В. Лунин, Е.С. Локтева // Изв. АН. Сер хим. – 1996. – № 7. – С. 1608–1624.

35. Synergistic effect in bimetallic Ni-Al cluster. Application to efficient catalytic reductive dehalogenation of polychlorinated arenes / F. Massicot, R. Schneider, Y. Fort, S. Illy-Cherrey, O. Tillement // Tetrahedron. – 2000. – V. 56, № 27. – P. 4765–4768.

36. A practical approach to the degradation of polychlorinated biphenyls in transformer oil / W. Wu, J. Xu, H. Zhao, S. Liao // Chemosphere. – 2005. – V. 60, № 7. – P. 944–950.

37. Catalyzed dehalogenation of Delor 103 by sodium hydridoaluminate / J. Hetflejš, M. Czakóová, R. Řeřicha, J. Včelák // Chemosphere. – 2001. – V. 44, № 6. – P. 1521–1529.

38. Organonickel chemistry in the catalytic hydrodechlorination of polychlorobiphenyls (PCBs): ligand steric effect and molecular structure of reaction intermediates / C.M. King, R.B. King, N.K. Bhattacharyya, M.G. Newton // J. Organomet. Chem. – 2000. – V. 600, № 1/2. – P. 63–70.

39. Пат. 2100338 Российская Федерация, МПК⁶ C07C15/12, C07C15/14. Способ жидкофазного дехлорирования хлорароматических соединений / В.А. Яковлев, В.И. Симагина, В.А. Лихолобов.; заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г.К.

Борескова СО РАН (RU). – № 96117807/04; заявл. 06.09.1996; опубл. 27.12.1997 // Изобретения. Полезные модели. – № 36, Ч. II. – С. 277.

40. Бартошевич, Р. Методы восстановления органических соединений / Р. Бартошевич, В. Мечниковска-Столярчик, Б. Опшондек. – М.:ИЛ, 1960. – С. 313–318.

41. Organic reactions in water. 2. A new method for dechlorination of chlorobiphenyls using a Raney Ni-Al alloy in dilute aqueous alkaline solution / G.-B. Liu, T. Tsukinoki, T. Kanda, Y. Mitoma, M. Tashiro // Tetrahedron Lett. – 1998. – V. 39, № 33. – P. 5991–5994.

42. Further study on the photochemistry of non-ortho substituted PCBs by UV irradiation in alkaline 2-propanol / Y. Yao, K. Kakimoto, H.I. Ogawa, Y. Kato, K. Kadokami, R. Shinohara // Chemosphere. – 2000. – V. 40, № 9/11. – P. 951–956.

43. Reductive dechlorination of non-ortho substituted polychlorinated biphenyls by ultraviolet irradiation in alkaline 2-propanol / Y. Yao, K. Kakimoto, H.I. Ogawa, Y. Kato, Y. Hanada, R. Shinohara, E. Yoshino // Chemosphere. – 1997. – V. 35, № 12. – P. 2891–2897.

44. Miao, X.-S. Degradation pathways of PCBs upon UV irradiation in hexane / X.-S. Miao, S.-G. Chu, X.-B. Xu // Chemosphere. – 1999. – V. 39, № 10. – P. 1639–1650.

45. Dechlorination pathways of ortho-substituted PCBs by UV irradiation in *n*-hexane and their correlation to the charge distribution on carbon atom / F.-C. Chang, T.-C. Chiu, J.-H. Yen, Y.-S. Wang // Chemosphere. – 2003. – V. 51, № 8. – P. 775–784.

46. Photolysis of polychlorinated biphenyls on octadecylsilylated silica particles / T. Oida, J.R. Barr, K. Kimata, C. McClure, C.R. Lapeza, K. Hosoya, T. Ikegami, C.J. Smith, D.C. Patterson, N. Tanaka // Chemosphere. – 1999. – V. 39, № 11. – P. 1795–1807.

47. Photocatalytic decomposition on nano-TiO₂: Destruction of chloroaromatic compounds / S.-Y. Lu, D. Wu, Q.-L. Wang, J. Yan, A.G. Buekens, K.-F. Cen // Chemosphere. – 2011. – V. 82. – P. 1215–1224.

48. Photocatalysis of 2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphenyl and its intermediates using various catalytical preparing methods / Y.J. Lin, Y.L. Chen, C.Y. Huang, M.F. Wu // J. Hazard. Mater. – 2006. – V. 136, № 3. – P. 902–910.

49. Effect of photosensitizer diethylamine on the photodegradation of polychlorinated biphenyls / Y.-J. Lin, L.-S. Teng, A. Lee, Y.-L. Chen // Chemosphere. – 2004. – V. 55, № 6. – P. 879–884.

50. Using solar and ultraviolet light to degrade PCBs in sand and transformer oils / M.A. Manzano, J.A. Perales, D. Sales, J.M. Quiroga // *Chemosphere*. – 2004. – V. 57, № 7. – P. 645–654.
51. Dechlorination of polychlorinated biphenyls in industrial transformer oil by radiolytic and photolytic methods / C.G. Jones, J. Silverman, M. Al-Sheikhly, P. Neta, D.L. Poster // *Environ. Sci. Technol.* – 2003. – V. 37, № 24. – P. 5773–5777.
52. Singh, A. Radiolytic dechlorination of polychlorinated biphenyls using alkaline 2-propanol solutions / A. Singh, W. Kremers // *Rad. Phys. Chem.* – 2002. – V. 65, № 4/5. – P. 467–472.
53. Degradation of PCBs in a marine sediment treated with ionizing and UV radiation / D.L. Poster, M. Chaychian, P. Neta, R.E. Hule, J. Silverman, M. Al-Sheikhly // *Environ. Sci. Technol.* – 2003. – V. 37, № 17. – P. 3808–3815.
54. Ionizing radiation induced degradation of tetrachlorobiphenyl in transformer oil / M. Chaychian, J. Silverman, M. Al-Sheikhly, D.L. Poster, P. Neta // *Environ. Sci. Technol.* – 1999. – V. 33, № 14. – P. 2461–2464.
55. Jacher, A. Photodechlorination of Aroclor 1254 in a pilot-scale flow through photoreactor / A. Jacher, G. Achari, C.H. Langford // *J. Environ. Eng.* – 2007. – V. 133, № 6. – P. 646–654.
56. Liu, X. Combined effect of microwave and activated carbon on the remediation of polychlorinated biphenyl-contaminated soil / X. Liu, G. Yu // *Chemosphere*. – 2006. – V. 63, № 2. – P. 228–235.
57. Liu, X. Granular activated carbon adsorption and microwave regeneration for the treatment of 2,4,5-trichlorobiphenyl in simulated soil-washing solution / X. Liu, G. Yu, W. Han // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – V. 147, № 3. – P. 746–751.
58. Liu, Y.G. Micro-wave heating desorption / alkyl catalytic decomposition treatment method for polychlorinated biphenyl in soil / Y.G. Liu // Patent № 1850371 (CN). – 2006. – [Chem. Abstr. – 2006. – V. 145. – 470965].
59. Treatment method for polluted oil / I. Koichi, I. Masayuki, F. Koji, T. Hiroko // Patent № 2006116027 (JP). – 2006. – [Chem. Abstr. – 2006. – V. 144. – 439066].
60. Hinz, D.C. Remediation of a nonachloro biphenyl congener with zero-valent iron in subcritical water / D.C. Hinz, C.M. Wai, B.W. Wenclawiak // *J. Environ. Monitor.* – 2000. – V. 2, № 1. – P. 45–48.

61. Synthesis of nanoscale reaction pits network on zerovalent iron powder surface / C. Li, Y. Chen, K. Chui, H.K. Yak // *Surface Sci.* – 2006. – V. 600, № 6. – P. 1382–1390.
62. Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls by zerovalent iron in subcritical water / H.K. Yak, B.W. Wenclawiak, I.F. Cheng, J.G. Doyle, C.M. Wai // *Environ. Sci. Technol.* – 1999. – Vol. 33, № 8. – P. 1307–1310.
63. Yak, H.K. Relative resistance of positional isomer of polychlorinated biphenyls toward reductive dechlorination by zerovalent iron in subcritical water / H.K. Yak, O. Lang, C.M. Wai // *Environ. Sci. Technol.* – 2000. – V. 34, № 13. – P. 2792–2798.
64. Subcritical (hot / liquid) water dechlorination of PCBs (Aroclor 1254) with metal additives and in waste paint / A. Kubatova, J. Herman, T.S. Steckler, M. De Veij, D.J. Miller, E.B. Klunder, C.M. Wai, S.B. Hawthorne // *Environ. Sci. Technol.* – 2003. – V. 37, № 24. – P. 5757–5762.
65. Anitescu, G. Methanol as a cosolvent and rate-enhancer for the oxidation kinetics of 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl decomposition in supercritical water / G. Anitescu, L.L. Talvarides // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2002. – V. 41, № 1. – P. 9–21.
66. Anitescu, G. Decomposition of monochlorobiphenyl isomer in supercritical water in the presence of methanol / G. Anitescu, L.L. Talvarides, V. Munteanu // *Am. Inst. Chem. Eng. (AIChE)*. – 2004. – V. 50, № 7. – P. 1536–1544.
67. Environmental effects of supercritical water oxidation (SCWO) process for treating transformer oil contaminated with polychlorinated biphenyls (PCBs) / K.-S. Kim, S.-H. Son, K.-S. Kim, K.-B. Kim, Y.-C. Kim // *Chem. Eng. J.* – 2010. – V. 165. – P. 170–174.
68. Akiyama, F. Degradation of polychlorobiphenyls with potassium carbonate in supercritical water / F. Akiyama // *Bull. Chem. Soc. Japan*. – 2003. – V. 76. – P. 567–568.
69. Chemical decontamination of PCB-contaminated soil / S. Taniguchi, A. Mirakami, M. Hosomi, A. Miyamura, R. Uchida // *Chemosphere*. – 1997. – V. 34, № 5/7. – P. 1631–1637.
70. Wu, O. Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyl compounds in supercritical dioxide / O. Wu, A. Majid, W.D. Marshall // *Green Chem.* – 2000. – V. 2, № 4. – P. 127–132.
71. Yuan, T. Detoxification of aryl-organochlorine compounds by catalytic reduction in supercritical carbon dioxide / T. Yuan, A. Majid, W.D. Marshall // *Green Chem.* – 2003. – V. 5, № 1. – P. 25–29.

72. Decontamination of PCBs-containing soil using subcritical water extraction process / M.N. Islam, J.H. Park, M.S. Shin, H.S. Park // *Chemosphere*. – 2014. – V. 109. – P. 28–33.
73. Reaction kinetics analysis of the dechlorination process of PCBs by sodium dispersion process / H. Huang, N. Kobayashi, M. Hasatani, K. Matsuyama, T. Sasaki // *Chem. Eng. Sci.* – 2007. – V. 62, № 18/20. – P. 5144–5149.
74. Pathways and products of the degradation of PCBs by the sodium dispersion method / Y. Noma, Y. Mitsuhashi, K. Matsuyama, S. Sakai // *Chemosphere*. – 2007. – V. 68, № 5. – P. 871–879.
75. Enabling technologies for the rapid dechlorination of polychloroarenes and PCBs / G. Cravotto, D. Garella, L. Beltramo, D. Carnaroglio, S. Mantegna, C.M. Roggero // *Chemosphere*. – 2013. – V. 92. – P. 299–303.
76. Dechlorination of hexachlorobiphenyl by using potassium-sodium alloy / K. Miyoshi, T. Nishio, A. Yasuhara, M. Morita // *Chemosphere*. – 2000. – V. 41, № 6. – P. 819–824.
77. Seok, J. Thermo-chemical destruction of polychlorinated biphenyls (PCBs) in waste insulating oil / J. Seok, J. Seok, K.Y. Hwang // *J. Hazard. Mater.* – 2005. – V. 124, № 1/3. – P. 133–138.
78. Approach to highly efficient dechlorination of PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs using metallic calcium in ethanol under atmospheric pressure at room temperature / Y. Mitoma, T. Uda, N. Egashira, C. Simion, H. Tashiro, M. Tashiro, X. Fan // *Environ. Sci. Technol.* – 2004. – V. 38, № 4. – P. 1216–1220.
79. Dehalogenation of aromatic halides using metallic calcium in ethanol / Y. Mitoma, S. Nagashima, C. Simion, A.M. Simion, T. Yamada, K. Mimura, K. Ishimoto, M. Tashiro // *Environ. Sci. Technol.* – 2001. – V. 35. – P. 4145–4148.
80. Dechlorination of polychlorinated biphenyls, dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans on fly ash / J. Stach, V. Pekárek, R. Grabic, M. Lojkásek, V. Pacáková // *Chemosphere*. – 2000. – V. 41, № 12. – P. 1881–1887.
81. Пат. 2233829 Российская Федерация, МПК⁷ C07C17/38, C07C15/12, C07C15/14, A62D3/00. Способ обезвреживания полихлорбифенилов / Г.В. Мигутин.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Тольяттинский научно-исследовательский институт проектирования и химической промышленности» (RU). – № 2002124193/04; заявл. 12.09.2002; опубл. 10.08.2004 // *Изобретения. Полезные модели*. – № 22, Ч. III. – С. 444.

82. Пат. 2200601 Российская Федерация, МПК⁷ A62D3/00, B01D53/68. Способ утилизации галогенированных и негалогенированных отходов / Г. Ролленгер.; заявитель и патентообладатель Пак Холдинг С.А. (LU). – № 2000102922/12; заявл. 20.07.1998; опубл. 20.03.2003 // Изобретения. Полезные модели. – № 8, Ч. II. – С. 270.
83. Ворожцов, Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей / Н.Н. Ворожцов. – М.: Госхимиздат, 1955. – 839 с.
84. McGraw, M.G. The PCB problem: separating fact from fiction / M.G. McGraw // Electrical World. – 1983. – V. 197, № 2. – P. 49–72.
85. De Filippis, P. Removal of PCBs from mineral oils / P. De Filippis, A. Chianese, F. Pochetti // Chemosphere. – 1997. – V. 35, № 8. – P. 1659–1667.
86. De Filippis, P. Dechlorination of polychlorinated biphenyls: A kinetic study of removal of PCBs from mineral oils / P. De Filippis, M. Scarsella, F. Pochetti // Ind. Eng. Chem.. Res. – 1999. – V. 38, № 2. – P. 380–384.
87. Пат. 2266890 Российская Федерация, МПК⁷ C07C15/14, C07C17/395. Способ обезвреживания полихлорбифенилов / Г.В. Мигутин.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Тольяттинский научно-исследовательский институт проектирования и химической промышленности» (RU). – № 2003133124/04; заявл. 13.11.2003; опубл. 27.12.2005 // Изобретения. Полезные модели. – № 36, Ч. I. – С. 96.
88. Destruction and removal of PCBs in waster transformer oil by a chemical dechlorination process / S.R. Keon, H.B. Sang, J.H. Choi, P.H. Yong, T.R. Young, S.S. Jae, S.L. Dong, H. Lee // Bull. Korean Chem. Soc. – 2007. – V. 28, № 4. – P. 520–528.
89. Solvent extraction and tandem dechlorination for decontamination of soil / P. Nam, S. Kapila, Q. Liu, W. Tumiatti, A. Porciani, V. Flanigan // Chemosphere. – 2001. – V. 43, № 4/7. – P. 485–491.
90. Изучение гидролиза полихлорированных бифенилов методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии / О.Н. Забелина, М.Г. Первова, В.Е. Кириченко, Ю.Г. Ятлук, В.И. Салоутин // Аналитика и контроль. – 2006. – Т. 10, № 1. – С. 32–38.
91. Полимеры на основе эпоксидных смол и функциональных производных полихлорбифенилов / Н.Ю. Останина, Л.Д. Дульцева, А.Л. Суворов, О.Н. Чупахин // Журн. прикл. химии. – 2002. – Т. 75, № 5. – С. 832–835.

92. Новые методы химической переработки полихлорбифенилов / О.Н. Чупахин, Ю.Г. Ятлук, Н.Ю. Останина, Л.Д. Дульцева, А.Л. Суворов // Сб. «Актуальные проблемы химии и технологии органических веществ». – 2002. – С. 372–384.
93. Функциональные производные полихлорбифенилов как компоненты эпоксидных композиций / Н.Ю. Останина, Л.Д. Дульцева, А.Л. Суворов, О.Н. Чупахин // Сб. «Химия, технология и промышленная экология неорганических веществ». – 2002. – № 5. – С. 178–184.
94. Destruction of PCBs and other polyhalogenated polyaromatic compounds via carbonylation on a modified cobalt catalyst / V.P. Boyarsky, T.E. Zhesko, S.A. Lanina, V.A. Nikiforov // *Organohal. Comp.* – 2001. – V. 54. – P. 226–229.
95. Карбонилирование полихлорбифенилов с использованием катализатора на основе карбонила кобальта, модифицированного пропиленоксидом / С.А. Ланина, В.П. Боярский, Т.Е. Жеско, В.А. Никифоров, Т.Я. Барт // *Журн. органич. химии.* – 2008. – Т. 78, № 1. – С. 134–139.
96. Пат. 2215729 Российская Федерация, МПК⁷ C07C15/12, C07C15/14. Способ обезвреживания полихлорбифенилов / Т.Е. Жеско, В.П. Боярский, С.А. Ланина, В.А. Никифоров.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственная фирма «Галар» (RU). – № 2002108276/04; заявл. 01.04.2002; опубл. 10.11.2003 // *Изобретения. Полезные модели.* – № 31, Ч. III. – С. 464.
97. Исследование смеси сложных эфиров полихлорбифенилкарбоновых кислот методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии / М.Г. Первова, М.А. Саморукова, А.В. Мехаев, Ю.Г. Ятлук, В.И. Салоутин // *Аналитика и контроль.* – 2011. – Т 15, № 2. – С. 222–232.
98. Fenton's type reaction and chemical pretreatment of PCBs / K. Dercová, B. Vrana, R. Tandlich, L. Šubová // *Chemosphere.* – 1999. – V. 39, № 15. – P. 2621–2628.
99. Degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins in aqueous solution by Fe(II)/H₂O₂/UV system / H. Katsumata, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, Y. Yobiko // *Chemosphere.* – 2006. – V. 63, № 4. – P. 592–599.
100. Catalyzed hydrogen peroxide treatment of polychlorinated biphenyls contaminated sandy soil / M.A. Manzano, J.A. Perales, D. Sales, J.M. Ouiroga // *Water. Air. Soil. Poll.* – 2004. – V. 154, № 1/4. – P. 57–69.

101. Catalytic degradation of polychlorinated biphenyls at low temperature / D.-K. Lee, E.-S. Byun, I.-C. Cho, S.-W. Kim // *Stud. Surf. Catal.* – 2000. – V. 130B. – P. 1619–1624.
102. Kuo, C.-Y. Oxidation of aqueous chlorobiphenyls with photo-Fenton process / C.-Y. Kuo, S.-L. Lo // *Chemosphere.* – 1999. – V. 38, № 9. – P. 2041–2051.
103. The critical role of the operating conditions on the Fenton oxidation of 2-chlorophenol: Assessment of PCDD/Fs formation / M. Vallejo, M.F. San Román, I. Ortiz, A. Irabien // *J. Hazard. Mat.* – 2014. – V. 279. – P. 579–585.
104. Watts, R.J. Treatment of contaminated soils and groundwater using ISCO / R.J. Watts, A.L. Teel // *Pract. Period. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manage.* – 2006. – V. 10. – P. 2–9.
105. Rate constants and mechanism of reaction of $\text{SO}_4^{\bullet-}$ with aromatic compounds / P. Neta, V. Madhavan, H. Zemel, R.W. Fessenden // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. – V. 99. – P. 163–164.
106. Eberhardt, M.K. Formation of OH radicals from radical cations of some substituted benzenes in aqueous solutions at 80 °C and at room temperature. Effect of oxygen / M.K. Eberhardt, A. Fuentes-Aponte // *J. Org. Chem.* – 1983. – V. 48. – P. 3444–3448.
107. Minisci, F. Electron-transfer processes: peroxydisulfate, a useful and versatile reagent in organic chemistry / F. Minisci, A. Citterio // *Acc. Chem. Res.* – 1983. – V. 16. – P. 27–32.
108. Reaction of sulfate and phosphate radicals with α,α,α -trifluorotoluene / J.A. Rosso, P.E. Allegretti, D.O. Mártire, M.C. Gonzalez // *J. Chem. Org. Perkin Trans.* – 1999. – № 2. – P. 205–210.
109. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion / C. Liang, C.J. Bruell, M.C. Marley, K.L. Sperry // *Chemosphere.* – 2004. – V. 55. – P. 1225–1233.
110. Liang, C. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures / C. Liang, Z.S. Wang, C.J. Bruell // *Chemosphere.* – 2007. – V. 66. – P. 106–113.
111. Anipsitakis, G.P. Cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds. Implications of chloride ions / G.P. Anipsitakis, D.D. Dionysiou, M.A. Gonzalez // *Environ. Sci Technol.* – 2006. – V. 40. – P. 1000–1007.

112. Rastogi, A. Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems / A. Rastogi, S.R. Al-Abed, D.D. Dionysiou // *Appl. Catal. B - Environ.* – 2009. – V. 85. – P. 171–179.
113. Dogliotti, L. Flash photolysis of persulfate ions in aqueous solutions. Study of the sulfate and ozonide radical anions / L. Dogliotti, E. Hayon // *J. Phys. Chem.* – 1967. – V. 71. – P. 2511–2516.
114. Gonzalez, M.C. Kinetics of O-center-dot- and O-3(center-dot-) in alkaline aqueous-solutions / M.C. Gonzalez, D.O. Martire // *Water Sci. Technol.* – 1997. – V. 35, № 4. – P. 49–55.
115. Transformation of polychlorinated biphenyls by persulfate at ambient temperature / G.-D. Fang, D.D. Dionysiou, D.-M. Zhou, Y. Wang, X.-D. Zhu, J.-X. Fan, L. Cang, Y.-J. Wang // *Chemosphere.* – 2013. – V. 90. – P. 1573–1580.
116. Production mechanism of hydroxylated PCBs by oxidative degradation of selected PCBs using TiO₂ in water and estrogenic activity of their intermediates / K. Nomiyama, T. Tanizaki, H. Ishibashi, K. Arizono, R. Shinohara // *Environ. Sci. Technol.* – 2005. – V. 39. – P. 8762–8769.
117. Zhang, G. Cavitation chemistry of polychlorinated biphenyls: Decomposition mechanisms and rates / G. Zhang, I. Hua // *Environ. Sci. Technol.* – 2000. – V. 34, № 8. – P. 1529–1534.
118. Bunce, N.J. Prospects for the use of electrochemical methods for the destruction of aromatic organochlorine wastes / N.J. Bunce, S.G. Merica, J. Lipkowski // *Chemosphere.* – 1997. – V. 35, № 11. – P. 2719–2726.
119. Matsunaga, A. Dechlorination of PCBs by electrochemical reduction with aromatic radical anion as mediator / A. Matsunaga, A. Yasuhara // *Chemosphere.* – 2005. – V. 58, № 7. – P. 897–904.
120. Yang, B. Electrocatalytic reductive dechlorination of 2,4,5-PCB in aqueous solution by palladium-modified titanium mesh as cathode / B. Yang, G. Yu, J. Huang // *Acta Phys. Chim. Sin.* – 2006. – V. 22, № 3. – P. 306–311.
121. Yang, B. Electrocatalytic hydrodechlorination of 2,4,5-trichlorobiphenyl on a palladium-modified nickel foam cathode / B. Yang, G. Yu, J. Huang // *Environ. Sci. Technol.* – 2007. – V. 41, № 21. – P. 7503–7508.

122. Fang, Y. Palladium-facilitated electrolytic dechlorination of 2-chlorobiphenyl using a granular-graphite electrode / Y. Fang, S.R. Al-Abed // *Chemosphere*. – 2007. – V. 66, № 2. – P. 226–233.

123. Fang, Y. Electrocatalytic dechlorination of a PCB congener at a palladized granular-graphite-packed electrode: Reaction equilibrium and mechanism / Y. Fang, S.R. Al-Abed // *Appl. Catal. B - Environ.* – 2008. – V. 80, № 3/4. – P. 327–334.

124. Iron-mediated of polychlorinated biphenyls in electrochemical peroxidation process (ECP) / M. Arienzo, J. Chiarenzelli, R. Scrudato, J. Pagano, L. Falanga, B. Connor // *Chemosphere*. – 2001. – V. 41, № 6. – P. 1339–1346.

125. Пат. 2076090 Российская Федерация, МПК⁶ C07C17/38, B09B3/00. Способ обезвреживания смеси полихлорбензолов и полихлорбифенилов / В.В. Сеницын, Н.А. Щелканова.; заявитель и патентообладатель Сеницын В.В., Щелканова Н.А. (RU). – № 94042681/04; заявл. 30.11.1994; опубл. 27.03.1997 // *Изобретения. Полезные модели*. – № 9. – С. 154.

126. Пат. 2231518 Российская Федерация, МПК⁷ C07C17/38, C07C15/12, C07C15/14, B09B03/00. Способ обезвреживания смеси полихлорбензолов и полихлорбифенилов / В.В. Сеницын.; заявитель и патентообладатель Сеницын В.В. (RU). – № 2003108211/04; заявл. 24.03.2003; опубл. 27.06.2004 // *Изобретения. Полезные модели*. – № 18, Ч. III. – С. 154.

127. Пат. 2317157 Российская Федерация, МПК B08B3/08, C23G5/028, H01F27/14. Способ очистки трансформатора от Совтола / Д.Г. Нарышкин, Г.Н. Нарышкин, В.А. Евглевский, В.П. Гневанов.; заявитель и патентообладатель Нарышкин Д.Г., Нарышкин Г.Н., Евглевский В.А., Гневанов В.П. (RU). – № 2006115829/12; заявл. 06.05.2006; опубл. 20.02.2008 // *Изобретения. Полезные модели*. – № 5, Ч. II. – С. 503.

128. Пат. 2304572 Российская Федерация, МПК C07C17/38, A62D3/00, B09B3/00. Способ обезвреживания смеси полихлорбифенилов и трихлорбензолов / Е.А. Смирнов, А.П. Рябкина, З.И. Свистунова, И.П. Мосин, А.И. Палагин, В.Н. Олифиренко.; заявитель и патентообладатель Смирнов Е.А., Рябкина А.П., Свистунова З.И., Мосин И.П., Палагин А.И., Олифиренко В.Н. (RU). – № 2006118372/04; заявл. 26.05.2006; опубл. 20.08.2007 // *Изобретения. Полезные модели*. – № 23, Ч. II. – С. 389.

129. Васильев, А.А. Химическая функционализация полихлораренов / А.А. Васильев, А.С. Бурукин, С.Г. Злотин // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 10. – С. 947–978.
130. High-resolution PCB analysis: synthesis and chromatographic properties of all 209 PCB congeners / M.D. Mullin, C.M. Pochini, M.R. McGrindle, M. Romkes, S.H. Safe, L.M. Safe // Environ. Sci. Technol. – 1984. – V. 18. – P. 468–476.
131. Nolet, L.M.L. Handbook of water analysis / L.M.L. Nolet. - CRC Press: Taylor Francis Group, LLC, 2007. – P. 529–562.
132. Идентификация изомерных полихлорированных бифенилов в техническом продукте «Совол» / В.Е. Кириченко, М.Г. Первова, Е.П. Промышленникова, К.И. Пашкевич // Аналитика и контроль. – 2000. – Т. 4, № 1. – С. 41–44.
133. Разработка государственного стандартного образца состава раствора Совола / И.А. Питерских, В.Е. Кириченко, М.Г. Первова, В.В. Кандакова // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. – 2001. – Т. 67, № 8. – С. 63–66.
134. Rotational barriers for selected polyfluorobiphenyl (PFB), polychlorobiphenyl (PCB) and polybromobiphenyl (PBB) congeners / T.-H. Tang, M. Nowakowska, J.E. Guillet, I.G. Csizmadia // J. Mol. Struc.-Theochem. – 1991. – V. 232. – P. 133–146.
135. Theoretical considerations about chiral PCBs and their methylthio and methylsulfonyl metabolites being possibly present as stable enantiomers / T. Nezel, F. Miiller-Plathe, M.D. Miiller, H.-R. Buser // Chemosphere. – 1997. – V. 35, № 9. – P. 1895–1906.
136. Density functional theory study of conformations, barriers to internal rotations and torsional potentials of polychlorinated biphenyls / O.V. Dorofeeva, V.P. Novikov, N.F. Moiseeva, V.S. Yungman // J. Mol. Struc.-Theochem. – 2003. – V. 637. – P. 137–153.
137. Theoretical investigation on photodechlorination mechanism of polychlorinated biphenyls / S. Wang, C. Hao, Z. Gao, J. Chen, J. Qiu // Chemosphere. – 2014. – V. 95. – P. 200–205.
138. Theoretical evaluation of the configurations and Raman spectra of 209 polychlorinated biphenyl congeners / Y. Lai, W. Pan, S. Ni, D. Zhang, J. Zhan // Chemosphere. – 2011. – V. 85. – P. 412–417.
139. Chemical reactivity analysis on 3,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl - A DFT approach / J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, V. Subramanian, P.K. Chattaraj // J. Mol. Struc.-Theochem. – 2005. – V. 730. – P. 221–226.

140. Gaussian 09, Revision C.01 / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox. – Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2009.

141. Van Eikema Hommes, N.J.R. Regression formulae for ab initio and density functional calculated chemical shifts / N.J.R. Van Eikema Hommes, T. Clark // *J. Mol. Model.* – 2005. – V. 11. – P 175–185.

142. Experimental and theoretical study on molecular structure and FT-IR, Raman, NMR spectra of 4,4'-dibromodiphenyl ether / S. Qiu, X. Tan, K. Wu, A. Zhang, S. Han, L. Wang // *Spectrochim. Acta A.* – 2010. – V. 76. – P. 429–434.

143. Arivazhagan, M. Quantum chemical studies on structure of 1,3-dibromo-5-chlorobenzene / M. Arivazhagan, R. Meenakshi // *Spectrochim. Acta A.* – 2011. – V. 82. – P. 316–326.

144. Krishnakumar, V. Molecular structure, vibrational spectra, HOMO, LUMO and NMR studies of 1,2-dichloro-4-nitrobenzene and 2,3,5,6-tetrachloro-1-nitrobenzene based on density functional calculations / V. Krishnakumar, D. Barathi, R. Mathammal // *Spectrochim. Acta A.* – 2012. – V. 86. – P. 196–204.

145. Krishna Kumar, V. Molecular structure, vibrational spectra, HOMO, LUMO and NMR studies of 2,3,4,5,6-Penta Bromo Toluene and Bromo Durene based on density functional calculations / V. Krishna Kumar, S. Suganya, R. Mathammal // *Spectrochim. Acta A.* – 2014. – V. 125. – P. 201–210.

146. Determination of the rotational barrier of a chiral biphenyl: Comparison of theoretical and experimental data / F. Ceccacci, G. Mancini, P. Mencarelli, C. Villani // *Tetrahedron-Asymmetr.* – 2003. – V. 14. – P. 3117–3122.

147. Chemical reactivity profiles of two selected polychlorinated biphenyls / R. Parthasarathi, J. Padmanabhan, V. Subramanian, B. Maiti, P.K. Chattaraj // *J. Phys. Chem. A.* – 2003. – V. 107. – P. 10346–10352.
148. Parr, R.G. Density Functional Theory of Atoms and Molecules / R.G. Parr, W. Yang. – New York: Oxford University Press, 1989. – 333 p.
149. Parr, R. Electrophilicity index / R. Parr, L. Szentpaly, S. Liu // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – P. 1922–1924.
150. Chattaraj, P.K. Philicity: a unified treatment of chemical reactivity and selectivity / P.K. Chattaraj, B. Maiti, U. Sarkar // *J. Phys. Chem. A.* – 2003. – V. 107. – P. 4973–4975.
151. Intrinsic relative scales of electrophilicity and nucleophilicity / E. Chamorro, M. Duque-Noreña, R. Notario, P. Pérez // *J. Phys. Chem. A.* – 2013. – V. 117, № 12. – P. 2636–2643.
152. Zhou, Z. Activation hardness: new index for describing the orientation of electrophilic aromatic substitution / Z. Zhou, R.G. Parr // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – V. 112. – P. 5720–5724.
153. Горбунова, Т.И. Нуклеофильное замещение в ряду полихлорированных бифенилов / Т.И. Горбунова // III Информационная школа молодого ученого: сб. научных трудов. – Екатеринбург, 2013. – С. 384–397.
154. Полихлорбифенилы: корреляция между экспериментальными данными и квантово-химическими расчетами / Т.И. Горбунова, Ю.О. Субботина, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин // *Журн. общ. химии.* – 2014. – Т. 84, № 3. – С. 428–437.
155. Reactivity of polychlorinated biphenyls in nucleophilic and electrophilic substitutions / T.I. Gorbunova, J.O. Subbotina, V.I. Saloutin, O.N. Chupakhin // *J. Hazard. Mater.* – 2014. – V. 278. – P. 491–499.
156. Pearson, R.G. Application of the principle of hard and soft acids and bases to organic chemistry / R.G. Pearson, J. Songstad // *J. Am. Chem. Soc.* – 1967. – V. 89. – P. 1827–1836.
157. Пирсон, Р.Д. Применение принципа жестких и мягких кислот и оснований в органической химии / Р.Д. Пирсон, И. Зонгстад // *Успехи химии.* – 1969. – Т. 38, № 7. – С. 1223–1243.
158. Stanforth, S.P. Catalytic cross-coupling reactions in biaryl synthesis / S.P. Stanforth // *Tetrahedron.* – 1998. – V. 54, № 3/4. – P. 263–303.

159. Особенности реакционной способности конгенов полихлорбифенилов в реакциях нуклеофильного замещения / Т.И. Горбунова, М.Г. Первова, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин // Журн. общ. химии. – 2012. – Т. 82, № 1. – С. 142–147.
160. Реакционная способность конгенов технической смеси полихлорированных бифенилов «Совол» с метоксидом натрия / О.Н. Забелина, Т.И. Горбунова, М.Г. Первова, В.Е. Кириченко, А.Я. Запевалов, В.И. Салоутин // Журн. прикл. химии. – 2004. – Т. 77, № 9. – С. 1533–1538.
161. Горбунова, Т.И. Химические методы превращений полихлорбифенилов / Т.И. Горбунова, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин // Успехи химии. – 2010. – Т. 79, № 6. – С. 565–586.
162. Полихлорбифенилы. Проблемы экологии, анализа и химической утилизации / Т.И. Горбунова, М.Г. Первова, О.Н. Забелина, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин. – М.: Красанд, 2011. – 400 с.
163. Bader, R.F.W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory / R.F.W. Bader. – Oxford University Press: UK, 1994.
164. Keith, T.A. AIMAll (Version 13.02.26). TK Gristmill Software / T.A. Keith. – Overland Park KS: USA, (aim.tkgristmill.com), 2012.
165. Ионин, Б.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии / Б.И. Ионин, Б.А. Ершов, А.И. Кольцов. – Л.: Химия, 1983. – 272 с.
166. Yanagisawa, M. ^{13}C Chemical shifts of chlorinated biphenyls / M. Yanagisawa, K. Hayamizu, O. Yamamoto // Magn. Reson. Chem. – 1986. – V. 24. – P. 1013–1014.
167. Lehmler, H.-J. Synthesis of polychlorinated biphenyls (PCBs) using the Suzuki-coupling / H.-J. Lehmler, L.W. Robertson // Chemosphere. – 2001. – V. 45. – P. 137–143.
168. Wilson, N.K. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance. ^{13}C Shieldings and spin-lattice relaxation times in chlorinated biphenyls / N.K. Wilson // J. Am. Chem. Soc. – 1975. – P. 3573–3578.
169. Исследование алкокси-производных полихлорированных бифенилов методом газовой хроматографии / масс-спектрометрии / О.Н. Забелина, М.Г. Первова, Ю.Г. Ятлук, В.Е. Кириченко, А.С. Назаров, В.И. Салоутин // Аналитика и контроль. – 2005. – Т.2, № 2. – С. 139–144.
170. Моисеев, Г.К. Термодинамическое моделирование в неорганических системах / Г.К. Моисеев, Г.П. Вяткин. – Челябинск: ЮУрГУ, 1999. – 256 с.

171. Окисление высокохлорированных бензолов и бифенилов персульфатом калия в присутствии перфторированных радикалов / Т.И. Горбунова, М.Г. Первова, А.А. Панюкова, А.Я. Запечалов, В.И. Салоутин // Журн. общ. химии. – 2013. – Т. 83, № 9. – С. 1455–1464.
172. Additivity rules for the estimation of thermochemical properties / S.W. Benson, F.R. Cruickshank, D.M. Golden, G.R. Haugen, H.E. O'Neal, A.S. Rodgers, R. Shaw, R. Walsh // Chem. Rev. – 1969. – V. 69. – P. 279–324.
173. Domalski, E.S. Estimation of the thermodynamic properties of C-H-N-O-S-Halogen compounds at 298.15 K / E.S. Domalski, E.D. Hearing // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1993. – V. 22. – P. 805–1178.
174. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие / Р. Рид, Д. Праусниц, Т. Шервуд. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
175. Barin, I. Thermodynamic properties of inorganic substances / I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski. – Berlin: Springer-Verlag, 1973. [Supplement. 1977].
176. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN) / Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Л.А. Маршук, Н.И. Ильиных. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 230 с.
177. Heat capacity measurements on sodium alkoxides / K. Chandran, R. Venkata Krishnan, A. Gopalan, K. Nagarajan, V. Ganesan // Thermochim. Acta. – 2005. – V. 438. – P. 107–111.
178. Standard molar enthalpies of formation of sodium alkoxides / K. Chandran, T.G. Srinivasan, A. Gopalan, V. Ganesan // J. Chem. Thermodyn. – 2007. – V. 39. – P. 449–454.
179. Мартынова, И.А. Особенности взаимодействия ацетатов и пивалатов церия (III) и европия (III) с моноэтаноламином / И.А. Мартынова, С.В. Кардашев, Н.П. Кузьмина // Вест. Моск. Ун-та. Сер. 2. Хим. – 2012. – Т. 53, № 1. – С. 24–35.
180. Пример междисциплинарного подхода к проблеме обезвреживания техногенных полихлорбифенилов / Т.И. Горбунова, М.Г. Первова, А.А. Панюкова, Д.О. Егорова, В.И. Салоутин, В.А. Демаков, О.Н. Чупахин // Докл. Российской академии наук. – 2014. – Т. 454, № 4. – С. 411–416.
181. Хромато-масс-спектрометрическое исследование 2-аминоэтоксипроизводных полихлорированных бифенилов / В.Е. Кириченко, О.Н. Забелина, М.Г. Первова, Т.И. Горбунова, А.Я. Запечалов // Аналитика и контроль. – 2004. – Т. 8, № 3. – С. 272–276.

182. Термодинамическое моделирование взаимодействия полихлорированных бифенилов с гидроксидом калия / Т.В. Куликова, А.В. Майорова, К.Ю. Шуняев, Т.И. Горбунова, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин // Экология и промышленность России. – 2013. – №. 11. – С. 23–27.

183. Мамедов, Ш. Простые эфиры гликолей / Ш. Мамедов. - Баку: АН АзССР, 1961. – 210 с.

184. Бактериальная деструкция смеси, полученной при химической модификации полихлорированных бифенилов полиэтиленгликолями / Д.О. Егорова, Т.И. Горбунова, М.Г. Первова, В.А. Демаков // Биотехнология. – 2013. – № 4. – С. 56–64.

185. Neumann, R. Poly(ethylene glycol)s as phase transfer catalysts in the alkoxylation of halobenzenes of alkyl aryl ethers / R. Neumann, Y. Sasson // Tetrahedron. – 1983. – V. 39, № 20. – P. 3437–3440.

186. Исследование взаимодействия полихлорированных бифенилов с неопентилгликолем / М.Г. Первова, Т.И. Горбунова, М.А. Саморукова, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15, № 1. – С. 4–18.

187. Взаимодействие полихлорированных бензолов и бифенилов с неопентилгликолем / М.Г. Первова, Т.И. Горбунова, М.А. Саморукова, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин // Журн. общ. химии. – 2012. – Т. 82, № 3. – С. 435–442.

188. Synthesis and characterization of a polynuclear yttrium trifluoroethoxide and its activity for oligomerization of phenyl isocyanate / P. Hongmei, Y. Yingming, D. Mingyu, Z. Yong // J. Rare Earth. – 2006. – V. 24. – P. 509–512.

189. Activation of weak nucleophiles: polyfluorocarbamates from polyfluoroalcohols via a fast radical reaction / M. Soto, H. Comalrena, U. Balduzzi, G. Gonzalo Guirado, V. Vega Lloveras, J. Vidal-Gancedo, R.M. Sebastián, J. Marquet // Tetrahedron Lett. – 2013. – V. 54. – P. 6310–6313.

190. Timperley, C.M. The steric and electronic effects of aliphatic fluoroalkyl groups / C.M. Timperley, W.E. White // J. Fluor. Chem. - 2003. – V. 123, № 1. – P. 65–70.

191. Air-stable imidazole-imine palladium complexes for Suzuki-Miyaura coupling: Toward an efficient, green synthesis of biaryl compounds / J. Ratniyom, T. Chairasert, S. Pramjit, S. Yotphan, P. Sangtrirutnugul, P. Srisuratsiri, P. Kongsaree, S. Kiatisevi // J. Organomet. Chem. – 2014. – V. 752. – P. 161–170.

192. Несмеянов, А.Н. Начала органической химии (Кн. 2) / А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов. - М.: Химия, 1970. – 824 с.
193. Shokrolahi, A. Wet carbon-based solid acid/ NaNO_3 as a mild and efficient reagent for nitration of aromatic compound under solvent free conditions / A. Shokrolahi, A. Zali, M.H. Keshavarz // *Chinese Chem. Lett.* – 2007. – V. 18. – P. 1064–1066.
194. Каминский, А.Я. Реакции ароматических нитросоединений. XXI. Строение продуктов реакции Яновского / А.Я. Каминский, С.С. Гиттис // *Журн. общ. химии.* – 1964. – Т. 34, № 11. – С. 3743–3747.
195. Полихлорбифенилы: поиск реагентных методов переработки (утилизации) / О.Н. Чупахин, А.Я. Запевалов, Т.И. Горбунова, В.И. Салоутин // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2000. – № 8. – С. 739–745.
196. Получение аминопроизводных из технических смесей полихлорбифенилов / Т.И. Горбунова, А.Я. Запевалов, В.Е. Кириченко, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин // *Журн. прикл. химии.* – 2001. – Т. 74, № 1. – С. 114–117.
197. Pollitt, R.J. The Janovsky reaction / R.J. Pollitt, B.C. Saunders // *J. Chem. Soc.* 1965. – № 9. – P. 4615–4628.
198. Sawicki, E. Detection and colorimetric determination of polynitro aromatic compounds / E. Sawicki, T.W. Stanley // *Anal. Chim. Acta.* – 1960. – V. 23. – P. 551–556.
199. Ge, M. Substituent effect on electronic structures of halonitrobenzenes / M. Ge, L. Yao // *Spectrochim. Acta A.* - 2008. – V. 71, № 4. – P. 1499–1502.
200. Arrieta, A. Loss of aromaticity and p-electron delocalization in the first step of the electrophilic aromatic nitration of benzene, phenol and benzonitrile / A. Arrieta, F.P. Cosío // *J. Mol. Struct.-Theochem.* – 2007. – V. 811, № 1/3. – P. 19–26.
201. Lenoir, D. The electrophilic substitution of arenes: is the p complex a key intermediate and what is its nature / D. Lenoir // *Angew. Chem. Int. Edit.* – 2003. – V. 42, № 8. – P. 854–857.
202. Pankratov, A.N. Electrophilic aromatic substitution regioselectivity for benzene derivatives in terms of cationic localization energies from semiempirical quantum chemical computations / A.N. Pankratov // *J. Mol. Struct.-Theochem.* – 2000. – V. 507, № 1/3. – P. 239–244.

203. Chen, P.C. Density functional theory study of the internal rotational barriers of some aromatic nitro compounds / P.C. Chen, Y.C. Chieh // J. Mol. Struct.-Theochem. – 2002. - V. 583, № 1/3. – P. 173–180.

204. Density functional theory, comparative vibrational spectroscopic studies, HOMO–LUMO, first hyperpolarizability analyses of 2-fluoro 5-nitrotoluene and 2-bromo 5-nitrotoluene / V. Krishnakumar, R. Sangeetha, R. Mathammal, D. Barathi // Spectrochim. Acta A. – 2013. – V. 104. – P. 77–86.

205. FT-IR, FT-Raman, ab initio, HF and DFT studies, NBO, HOMO–LUMO and electronic structure calculations on 4-chloro-3-nitrotoluene / M. Govindarajan, M. Karabacak, A. Suvitha, S. Periandy // Spectrochim. Acta A. – 2012. – V. 89. – P. 137–148.

206. Moodie, R.B. Electrophilic Aromatic Substitution. Part 31. The Kinetics and Products of Nitration of Naphthalene, Biphenyl, and Some Reactive Monocyclic Aromatic Substrates in Aqueous Phosphoric Acid containing Nitric Acid or Propyl Nitrate / R.B. Moodie, K. Schofield, A.R. Wait // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. – 1984. – P. 921–926.

207. ИК-спектрометрическое определение степени восстановления динитропроизводных технических полихлорбифенилов / О.В. Корякова, Т.И. Горбунова, А.Я. Запечалов, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин // Аналитика и контроль. – 2002. – Т. 6, № 5. – С. 530–537.

208. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М.: ИЛ, 1963. – 590 с.

209. Смит, А. Прикладная ИК – спектроскопия / А. Смит. – М.: Мир, 1982. – 328 с.

210. Ворожцов, Н.Н. Взаимодействие 2,4-динитрохлорбензола и 2,4-динитробромбензола с фторидами / Н.Н. Ворожцов, Г.Г. Якобсон // Журн. общ. химии. – 1957. – Т. 27, № 6. – С. 1672–1676.

211. Взаимодействие динитрополихлорбифенилов с О- и N-нуклеофилами – новый путь переработки полихлорбифенилов / Т.И. Горбунова, А.Я. Запечалов, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин // Журн. прикл. химии. – 2002. – Т. 75, № 3. – С. 460–462.

212. Innate C-H trifluoromethylation of heterocycles / Y. Ji, T. Brueckl, R.D. Baxter, Y. Fujiwara, I.B. Seiple, S. Su, D.G. Blackmond, P.S. Baran // PNAS. – 2011. – V. 108, № 35. – P. 14411–14415.

213. Madhavan, V. Decarboxylation by $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radicals / V. Madhavan, H. Levanon, P. Neta // Radiat. Res. – 1978. – V. 76, № 1. – P. 15–22.

214. Serguchev, U.A. Oxidative decarboxylation of carboxylic acids / U.A. Serguchev, I.P. Beletskaya // Russ. Chem. Rev. – 1980. – V. 69, № 12. – P. 2257–2285.

215. Tanner, D.D. Oxidative decarboxylation. On the mechanism of the potassium persulfate promoted decarboxylation reaction / D.D. Tanner, S.A.A. Osman // J. Org. Chem. – 1987. – V. 52. – P. 4689–4693.

216. Сергучев, Ю.А. Окислительное декарбоксилирование алифатических перфторкарбоновых кислот / Ю.А. Сергучев, И.Г. Давыдова // Журн. органич. химии. – 1982. – Т. 18, № 12. – С. 2610–2611.

217. Окисление моно- и дихлорированных бензолов и бифенилов персульфатом в присутствии $C_3F_7^{\bullet}$ радикалов / Т.И. Горбунова, М.Г. Первова, А.Я. Запечалов, В.И. Салоутин // Фторные заметки. – 2012. – № 4. http://notes.fluorine1.ru/public/2012/4_2012/letters/rusindex.html – (Дата обращения: 09.02.2015 г.).

218. Metelitsa, D.I. Mechanisms of the hydroxylation of aromatic compounds / D.I. Metelitsa // Russ. Chem. Rev. – 1971. – V. 40, № 7. – P. 563–580.

219. Eberhardt, M.K. Reaction of benzene radical cation with water. Evidence for the reversibility of OH radical addition to benzene / M.K. Eberhardt // J. Amer. Chem. Soc. – 1981. – V. 103. – P. 3876–3878.

220. Reaction of carbon dioxide radical anion with substituted benzenes / J.A. Rosso, S.G. Bertolotti, A.M. Braun, D.O. Mártire, M.C. Gonzalez // J. Phys. Org. Chem. – 2001. – V. 14. – P. 300–309.

221. Taskinen, E. Relative stabilities and molecular of isomeric dihalobenzenes. A DFT study / E. Taskinen // Struct. Chem. – 2000. – V. 11, № 5. – P. 293–301.

222. Cioslowski, J. Energetics of the homolytic C–H and C–Cl bond cleavages in polychlorobenzenes: the role of electronic and steric effects / J. Cioslowski, G. Liu, D. Moncrieff // J. Phys. Chem. A. – 1997. – V. 101, № 5. – P. 957–960.

223. Kinetic study of the reactions of chlorine atoms and $Cl_2^{\bullet-}$ radical anions in aqueous solutions. I. Reaction with benzene / M.L. Alegre, M. Geronés, J.A. Rosso, S.G. Bertolotti, A.M. Braun, D.O. Mártire, M.C. Gonzalez // J. Phys. Chem. A. – 2000. – V. 104. – P. 3117–3125.

224. Kinetic study of the reactions of chlorine atoms and $Cl_2^{\bullet-}$ radical anions in aqueous solutions. II. Toluene, benzoic acid, and chlorobenzene / D.O. Mártire, J.A. Rosso, S.G.

Bertolotti, G.C. Le Roux, A.M. Braun, M.C. Gonzalez // J. Phys. Chem. A. – 2001. – V. 105. – P. 5385–5392.

225. Окисление высокохлорированных бензолов и бифенилов персульфатом калия в присутствии перфторированных радикалов / Т.И. Горбунова, М.Г. Первова, А.А. Панюкова, А.Я. Запечалов, В.И. Салоутин // Журн. общ. химии. – 2013. – Т. 83, № 9. – С. 1455–1464.

226. Ballschmiter, K. Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. Composition of technical Aroclor- and Clophen-PCB mixtures / K. Ballschmiter, M. Zell // Fresenius` J. Anal. Chem. – 1980. – V. 302, № 1. – P. 20–31.

227. Rastogi, A. Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems / A. Rastogi, S.R. Al-Abed, D.D. Dionysiou // Appl. Catal. B - Environ. – 2009. – V. 85. – P. 171–179.

228. Quantitative structure-toxicity relationships for fluorine-contained aromatics / H. Yang, H.-X. Yu, Q.-G. Han, L.-S. Wang, Z. Zhang // Chemosphere. – 1997. – V. 35. – P. 2657–2663.

229. Structure-activity relationship assessment of four perfluorinated chemicals using a prolonged zebrafish early life stage test / A. Hagenaars, L. Vergauwen, W. De Coen, D. Knapen D. // Chemosphere. – 2001. – V. 82. – P. 764–772.

230. Theoretical study of hydrophilicity and thermodynamic properties of polyfluorinated dibenzofurans / J. Shi, H. Liu, L. Sun, H. Hou, Y. Xu, Z. Wang // Chemosphere. – 2011. – V. 84. – P. 296–304.

231. Boltes, K. Toxicity of mixtures of perfluorooctane sulphonic acid with chlorinated chemicals and lipid regulators / K. Boltes, R. Rosal, E. García-Calvo // Chemosphere. – 2012. – V. 86. – P. 24–29.

232. Reinscheid, U.M. Mild hydrolysis of 2-trifluoromethylphenol: Kinetics, mechanism and environmental relevance / U.M. Reinscheid, L. Vervoort, H. Zuilhof // Chemosphere. – 2006. – V. 65. – P. 318–323.

233. Efficient mineralization of hydroperfluorocarboxylic acids with persulfate in hot water / H. Hori, M. Murayama, N. Inoue, K. Ishida, S. Kutsuna // Catal. Today. – 2010. – V. 151. – P. 131–136.

234. Park, H. Photolysis of aqueous perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate / H. Park // Rev. Roum. Chim. – 2010. – V. 55, № 1. – P. 611–619.

235. Comparison of gas chromatography and mineralization experiments for measuring loss of selected polychlorinated biphenyl congeners in cultures of white rot fungi / L.A. Beaudette, S. Davies, P.M. Fedorak, O.P. Ward, M.A. Pickard // *Appl. Environ. Microb.* – 1998. – V. 64. – P. 2020–2025.

236. PCB congener selective biodegradation by the white rot fungus *Pleurotus ostreatus* in contaminated soil / A. Kubátová, P. Erbanová, I. Eichlerová, L. Homolka, F. Nerud, V. Šásěk // *Chemosphere.* – 2001. – V. 43. – P. 207–215.

237. Ilori, M.O. Degradation and mineralization of 2-chloro-, 3-chloro- and 4-chlorobiphenyl by a newly characterized natural bacterial strain isolated from an electrical transformer fluid-contaminated soil / M.O. Ilori, G.K. Robinson, S.A. Adebuseye // *J. Environ. Sci.* – 2008. – V. 20. – P. 1250–1257.

238. Разложение хлорированных бифенилов и продуктов их биоконверсии штаммом *Rhodococcus* sp. В7а / Д.О. Егорова, Е.С. Шумкова, В.А. Демаков, Е.Г. Плотникова // *Прикладная биохимия и микробиология.* – 2010. – Т. 46, № 6. – С. 644–650.

239. Егорова, Д.О. Разложение смеси (три-гекса)хлорированных бифенилов штаммами рода *Rhodococcus* / Д.О. Егорова, В.А. Демаков, Е.Г. Плотникова // *Прикладная биохимия и микробиология.* – 2011. – Т. 47, № 6. – С. 655–662.

240. Egorova, D.O. Bioaugmentation of a polychlorobiphenyl contaminated soil with two aerobic bacterial strains / D.O. Egorova, V.A. Demakov, E.G. Plotnikova // *J. Hazard. Mater.* – 2013. – V. 261. – P. 378–386.

241. Arensdorf, J.J. Formation of chlorocatechol meta cleavage products by a pseudomonad during metabolism of monochlorobiphenyls / J.J. Arensdorf, D.D. Focht // *Appl. Environ. Microbiol.* – 1994. – V. 60, № 8. – P. 2884–2889.

242. Kim, S. Microbial growth on dichlorobiphenyls chlorinated on both rings as a sole carbon and energy source / S. Kim, F.W. Picardal // *Appl. Environ. Microbiol.* – 2001. – V. 64, № 4. – P. 1953–1955.

243. Cometabolic degradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) by axenic cultures of *Ralstonia* sp. strain SA-5 and *Pseudomonas* sp. strain SA-6 obtained from Nigerian contaminated soils / A.S. Adebuseye, M.O. Ilory, F.W. Picardal, O.O. Amund // World J. Microbiol. Biotechnol. – 2008. – V. 24, № 1. – P. 61–68.

244. Новый аэробный грамположительный микроорганизм с уникальными свойствами деструкции *орто*- и *пара*-хлорированных бифенилов / Д.О. Рыбкина, Е.Г. Плотникова, Л.В. Дорофеева, Ю.Л. Мироненко, В.А. Демаков // Микробиология. – 2003. – Т. 72, №. 6. – С. 759–765.

245. Biodegradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the presence of a bioemulsifier produced on sunflower oil / R. Fiebig, D. Schulze, J.-C. Chung, S.-T. Lee // Biodegradation. – 1997. – V. 8. – P. 67–75.

246. Remediation of PCBs in soil by surfactant washing and biodegradation in the wash by *Pseudomonas* sp. LB400 / K.A. Billingsley, S.M. Backus, S. Wilson, A. Singh, O.P. Ward // Biotechnol. Lett. – 2002. – V. 24. – P. 1827–1832.

247. Особенности разложения 4-хлорбифенила и 4-хлорбензойной кислоты штаммом *Rhodococcus ruber* P25 / Е.Г. Плотникова, И.П. Соляникова, Д.О. Егорова, Е.С. Шумкова, Л.А. Головлева // Микробиология. – 2012. – Т. 81, № 2. – С. 159–170.

248. Утилизация полихлорированных бифенилов с использованием химических и биологических процессов / Д.О. Егорова, Е.Г. Плотникова, А.В. Мехаев, Ю.Г. Ятлук, В.А. Демаков, О.Н. Чупахин // Докл. АН. – 2011. – Т. 441, № 3. – С. 328–331.

249. Bacterial degradation of a mixture obtained through the chemical modification of polychlorinated biphenyls by polyethylene glycols / D.O. Egorova, T.I. Gorbunova, M.G. Pervova, V.A. Demakov // Appl. Biochem. Microbiol. – 2014. – V. 50, № 7. – P. 722–729.

250. Pieper, D.H. Aerobic degradation of polychlorinated biphenyls / D.H. Pieper // Appl. Microbiol. Biotechnol. – 2005. – V. 67, № 2. – P. 170–191.

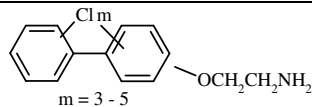
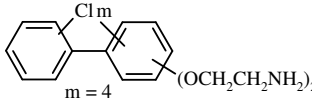
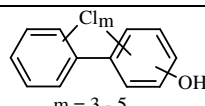
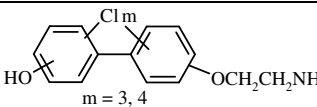
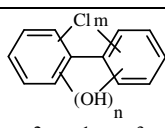
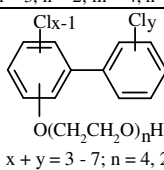
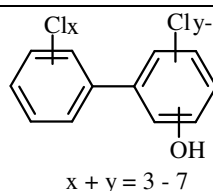
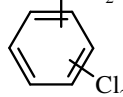
251. A novel transformation of polychlorinated biphenyls by *Rhodococcus* sp. strain RHA1 / M. Seto, K. Kimbara, M. Shimura, T. Hatta, M. Fukuda, K. Yano // Appl. Environ. Microbiol. – 1995. – V. 61. – P. 3353–3358.

252. Regiospecificity of dioxygenation of di- to pentachlorobiphenyls and their degradation to chlorobenzoates by the bph-encoded catabolic pathway of *Burkholderia* sp. strain LB400 / M. Seeger, M. Zielinski, K.N. Timmis, B. Hofer // Appl. Environ. Microbiol. – 1999. – V. 65, № 8. – P. 3614–3621.

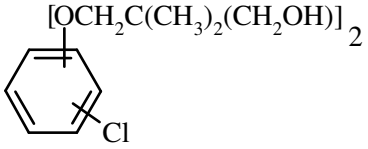
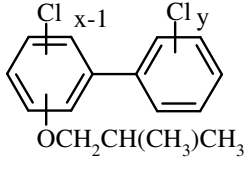
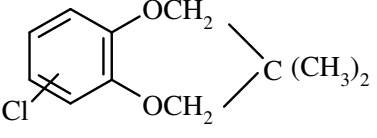
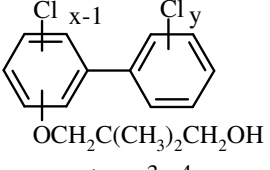
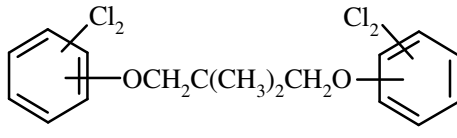
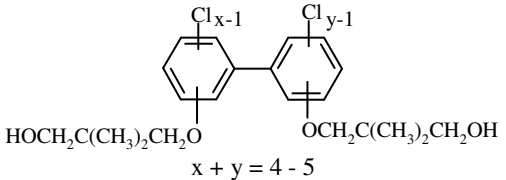
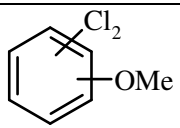
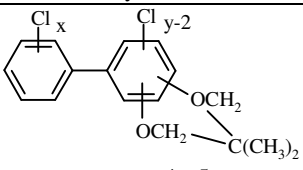
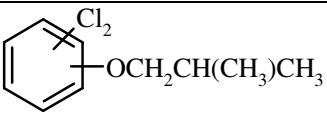
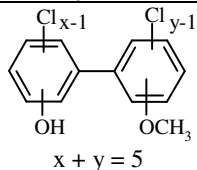
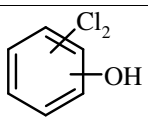
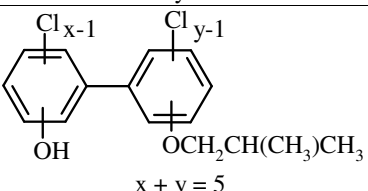
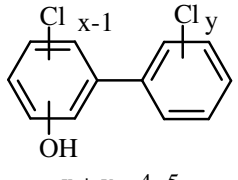
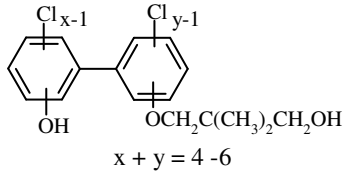
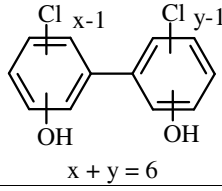
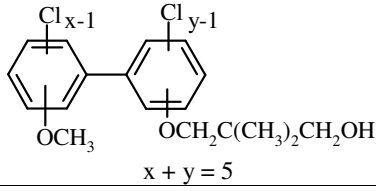
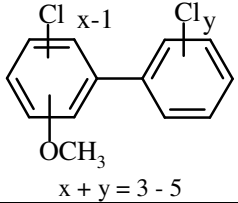
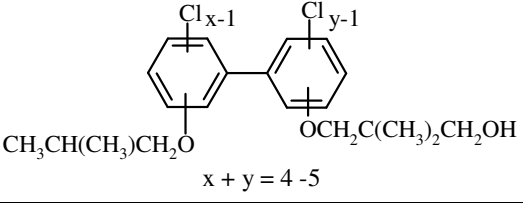
253. Bedard, D.L. Dehalogenation: Microbial processes and environmental applications / D.L. Bedard. - The Netherlands, Dordrecht: Kluwer Acad. Publishers, 2003. – P. 443–465.
254. Ability of bacterial biphenyl dioxygenases from *Burkholderia* sp. LB400 and *Comamonas testosteroni* B-356 to catalyse oxygenation of ortho-hydroxychlorobiphenyls formed from PCBs by plants / K. Francova, M. Macková, T. Macek, M. Sylvestre // Environ. Poll. – 2004. – V. 127, № 1. – P. 41–48.
255. Isolation and characterization of a newly isolated polycyclic aromatic hydrocarbons-degrading *Janibacter anophelis* strain JY11 / G.-Y. Zhang, J.-Y. Ling, H.-B. Sun, J. Luo, Y.-Y. Fan, Z.-J. Cui // J. Hazard. Mater. – 2009. – V. 172. – P. 580–586.
256. Mineralization of PCBs by the genetically modified strain *Cupriavidus necator* JMS34 and its application for bioremediation of PCBs in soil / J.M. Saavedra, F. Acevedo, M. Gonzalez, M. Seeger // Appl. Microbiol. Biotechnol. – 2010. – V. 87. – P. 1543–1554.
257. Dehalogenation: Microbial Processes and Environmental Applications / F.E. Löffler, J.R. Cole, K.M. Ritalahti, J.M. Tiedje. - Ed. By M.M. Häggblom and I.D. Bossert, 2003. – Chapter 3. – P. 53–87.
258. Effect of C/N/P ratio and nonionic surfactants on polychlorinated biphenyl biodegradation / N.G. Rojas-Avelizapa, R. Rodriguez-Vazquez, S. Saval-Bohorquez, P.J.J. Alvarez // World J. Microb. Biot. – 2000. – V. 16. – P. 319–324.
259. Viney, I. Preliminary studies on the development of a microbiological treatment for polychlorinated biphenyls / I. Viney, R.J.F. Bewley // Arch. Environ. Con. Tox. – 1990. – V.19. – P. 789–796.
260. Новое направление использования производных полихлорбифенилов и полиэтиленгликолей / Т.И. Горбунова, М.Г. Первова, Е.Б. Трушина, С.В. Павлышко, А.Я. Запечалов, В.И. Салоутин // Журн. прикл. химии. – 2012. – Т. 85, № 10. – С. 1679–1686.
261. Органикум. Практикум по органической химии / Пер. с нем. В.М. Потапова, С.В. Пономарева. – М.: Мир, 1979. – Т. II. – С. 232–233.
262. Yanagisawa, M. ^1H NMR parameters of chlorinated biphenyls / M. Yanagisawa, K. Hayaizu, O. Yamamoto // Magn. Reson. Chem. – 1987. – V. 25. – P. 184–186.
263. Synthesis and mass spectrometry of some methoxylated PCB / A. Bergman, E.W. Klasson, H. Kuroki, A. Nilsson // Chemosphere. – 1995. – V. 30. – P. 1921–1938.

264. Вульфсон, Н.С. Масс-спектрометрия органических соединений / Н.С. Вульфсон, В.Г. Заикин, А.И. Микая. – М.: Химия, 1986. – 312 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А.1. СТРУКТУРНЫЕ ФОРМУЛЫ СИНТЕЗИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

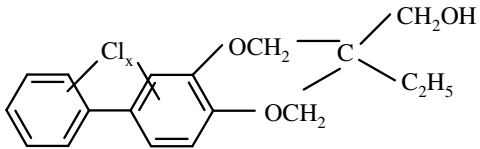
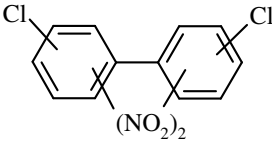
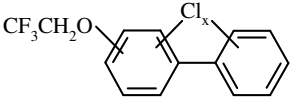
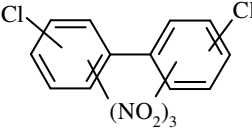
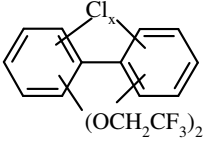
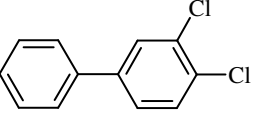
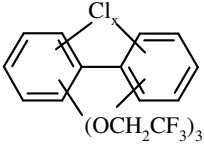
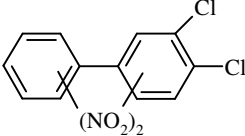
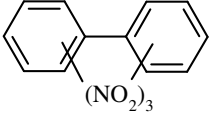
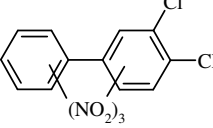
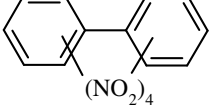
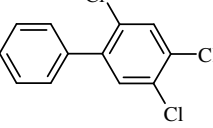
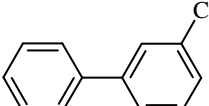
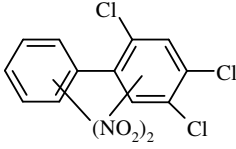
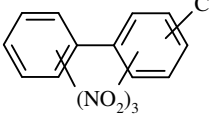
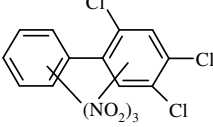
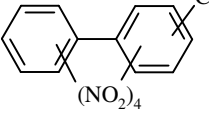
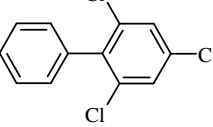
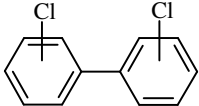
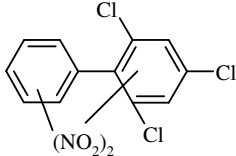
№ соед.	Структурная формула	№ соед.	Структурная формула	№ соед.	Структурная формула
1	2	1	2	1	2
1	2,5,3',4'-тетрахлор- бифенил (ПХБ 70)	C6	смесь $C_{12}H_5Cl_4OCH_3$ и $C_{12}H_5Cl_3(OCH_3)_2$	C14	 $m = 3 - 5$
2	2,4,5,2',5'-пента- хлорбифенил (ПХБ 101)	C7	смесь $C_{12}H_4Cl_5OCH_3$, $C_{12}H_4Cl_4(OCH_3)_2$ и $C_{12}H_4Cl_3(OCH_3)_3$	C15	 $m = 4$
3	2,3,4,5,3',4'-гекса- хлорбифенил (ПХБ 156)	C8	смесь $C_{12}H_4Cl_4(OCH_3)_2$ и $C_{12}H_4Cl_3(OCH_3)_3$	C16	 $m = 3 - 5$
4	2,3,5,6,3',4'-гекса- хлорбифенил (ПХБ 163)	C9	смесь $C_{12}H_5Cl_4OCH_3$ и $C_{12}H_5Cl_3(OCH_3)_2$	C17	 $m = 3, 4$
C1	смесь 2,4,5,2',3'- (ПХБ 97) и 2,4,5,3',4'-пента- хлорбифенила (ПХБ 118)	C10	смесь $C_{12}H_6Cl_3OCH_3$ и $C_{12}H_6Cl_2(OCH_3)_2$	C18	 $m = 2, n = 1; m = 3, n = 1;$ $m = 4, n = 1; m = 5, n = 1;$ $m = 3, n = 2; m = 4, n = 2$
C2	смесь 2,3,6,4'- (ПХБ 64), 2,3,5,4'- (ПХБ 63), 2,4,5,4'- (ПХБ 74) и 2,3,4,4'-тетра- хлорбифенила (ПХБ 60)	C11	смесь $C_{12}H_5Cl_3(OCH_3)_2$ и $C_{12}H_5Cl_2(OCH_3)_3$	C19	 $x + y = 3 - 7; n = 4, 22$
C3	смесь 2,3,6,3',4'- (ПХБ 110), 2,3,4,3',5'- (ПХБ 107), 2,4,5,3',4'- (ПХБ 118) и 2,3,4,3',4'-пента- хлорбифенила (ПХБ 105)	C12	смесь $C_{12}H_4Cl_5OCH_3$, $C_{12}H_4Cl_4(OCH_3)_2$ и $C_{12}H_4Cl_3(OCH_3)_3$	C20	 $x + y = 3 - 7$
C4	смесь 2,3,6,2',4',5'- (ПХБ 149), 2,3,5,2',4',5'- (ПХБ 146), 2,4,5,2',4',5'- (ПХБ 153) и 2,3,4,2',4',5'-гекса- хлорбифенила (ПХБ 138)	C13	коммерческая смесь конгенов ПХБ «Совол» (содержит три-, тетра-, пента-, гекса- и гепта- хлорбифенилы)	C21	смесь 1,2,3- и 1,2,4- трихлорбензола
C5	смесь $C_{12}H_6Cl_3OCH_3$ и $C_{12}H_6Cl_2(OCH_3)_2$			C22	$[OCH_2C(CH_3)_2(CH_2OH)]$ 

Продолжение Приложения А.1.

1	2	1	2
C23		C32	 $x + y = 3 - 4$
C24		C33	 $x + y = 3 - 4$
C25		C34	 $x + y = 4 - 5$
C26		C35	 $x + y = 4 - 5$
C27		C36	 $x + y = 5$
C28		C37	 $x + y = 5$
C29	 $x + y = 4 - 5$	C38	 $x + y = 4 - 6$
C30	 $x + y = 6$	C39	 $x + y = 5$
C31	 $x + y = 3 - 5$	C40	 $x + y = 4 - 5$

1	2	1	2
C41	<p>$x + y = 5 - 6$</p>	C48	
C42	<p>$x + y = 5$</p>	C49	
C43	<p>$x + y = 5$</p>	C50	
C44	<p>$x + y = 6$</p>	C51	<p> $x = 3, y = 1;$ $x = 4, y = 1;$ $x = 5, y = 1;$ $x = 4, y = 2$ </p>
C45	<p>$x + y = 6$</p>	C52	<p>$x = 3 - 4$</p>
C46		C53	<p>$x = 3 - 4$</p>
C47		C54	<p>$x = 3 - 4$</p>

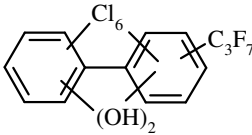
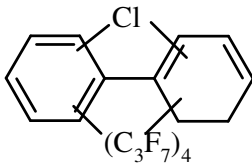
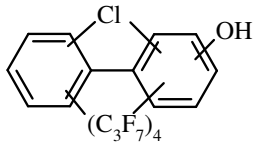
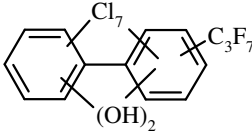
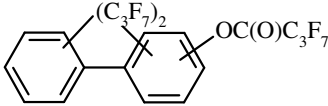
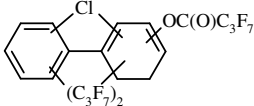
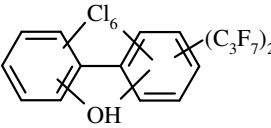
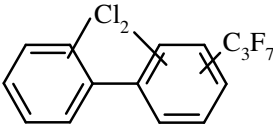
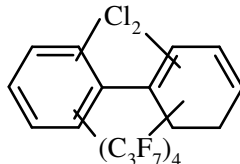
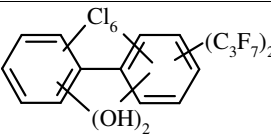
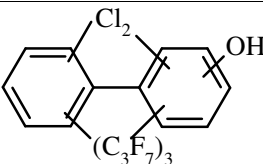
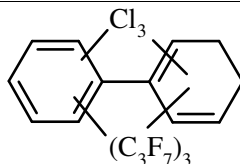
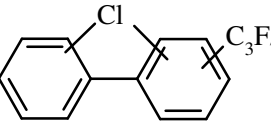
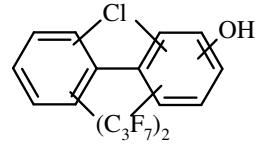
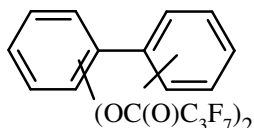
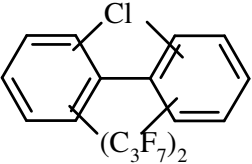
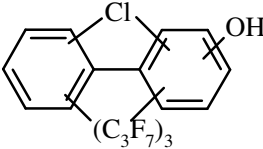
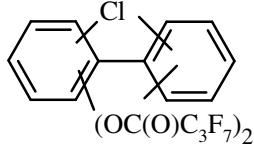
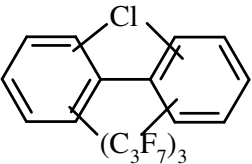
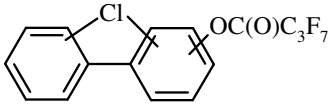
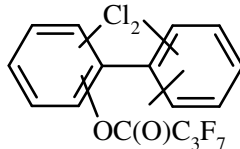
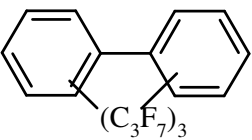
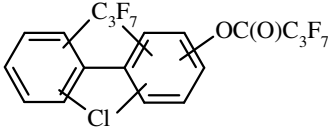
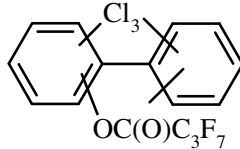
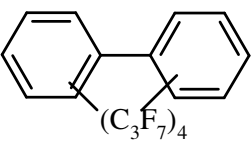
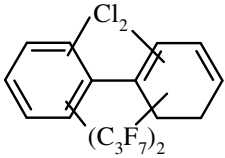
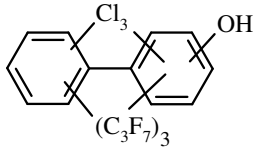
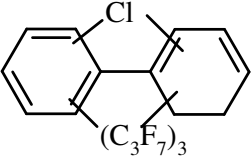
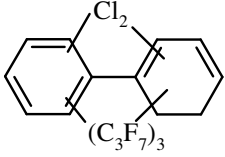
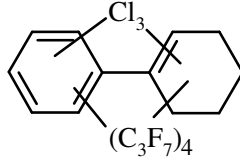
Продолжение Приложения А.1.

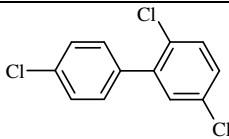
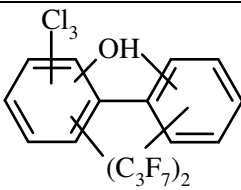
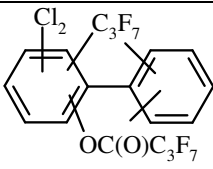
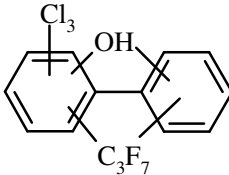
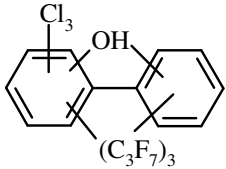
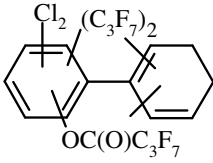
1	2	1	2
C55	 <p>$x = 2 - 4$</p>	C65	
C56	 <p>$x = 3 - 5$</p>	C66	
C57	 <p>$x = 3 - 4$</p>	67	 <p>3,4-дихлорбифенил (ПХБ 12)</p>
C58	 <p>$x = 2 - 3$</p>	C68	
C59		C69	
C60		70	 <p>2,4,5-трихлорбифенил (ПХБ 29)</p>
61	 <p>3-хлорбифенил (ПХБ 2)</p>	C71	
C62		C72	
C63		73	 <p>2,4,6-трихлорбифенил (ПХБ 30)</p>
C64	 <p>смесь 2,4'- (ПХБ 8), 3,4'- (ПХБ 13) и 4,4'- дихлорбифенила (ПХБ 15)</p>	C74	

1	2	1	2	1	2
C75		C82		C89	
C76	смесь 2,4,6,2'- (ПХБ 50), 2,4,6,3'- (ПХБ 69) и 2,4,6,4'- тетрахлорбифенила (ПХБ 75)	C83		C90	
C77		C84		C91	
C78		C85		C92	
C79		C86		C93	
C80		C87		C94	
C81		C88		C95	

Продолжение Приложения А.1.

1	2	1	2	1	2
C96		106		C116	
C97		107		117	
C98		108		118	
C99		109		119	
C100		110		120	
C101		C111		C121	
C102		C112		122	
C103		C113		C123	
104		C114		C124	
C105		115		C125	

1	2	1	2	1	2
C126		C136		C146	
C127		C137		C147	
C128		C138		C148	
C129		C139		C149	
C130		C140		C150	
C131		C141		C151	
C132		C142		C152	
C133		C143		C153	
134		C144		C154	
C135		C145		C155	

1	2	1	2	1	2
156	 <p>2,5,4'-трихлор- бифенил (ПХБ 31)</p>	C158	 <p>(C₃F₇)₂</p>	C160	 <p>OC(O)C₃F₇</p>
C157	 <p>C₃F₇</p>	159	 <p>(C₃F₇)₃</p>	C161	 <p>OC(O)C₃F₇</p>

ПРИЛОЖЕНИЕ А.2. МАСС-СПЕКТРЫ КОНГЕНЕРОВ
ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

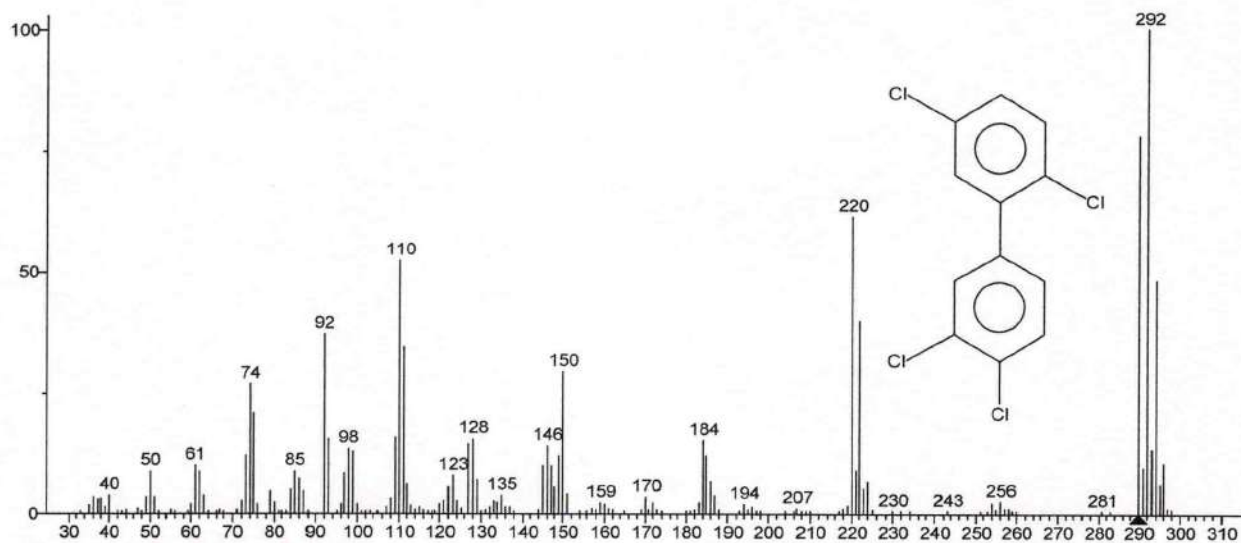


Рис. А.2.1. Масс-спектр 2,5,3',4'-тетрахлорбифенила (ПХБ 70) 1.

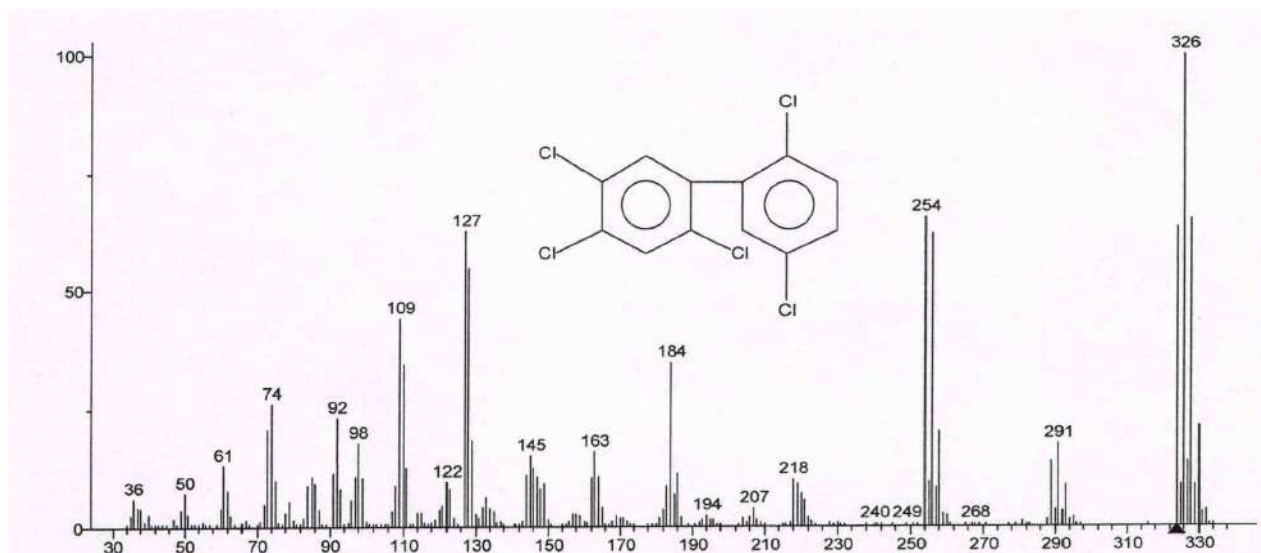


Рис. А.2.2. Масс-спектр 2,4,5,2',5'-пентахлорбифенила (ПХБ 101) 2.

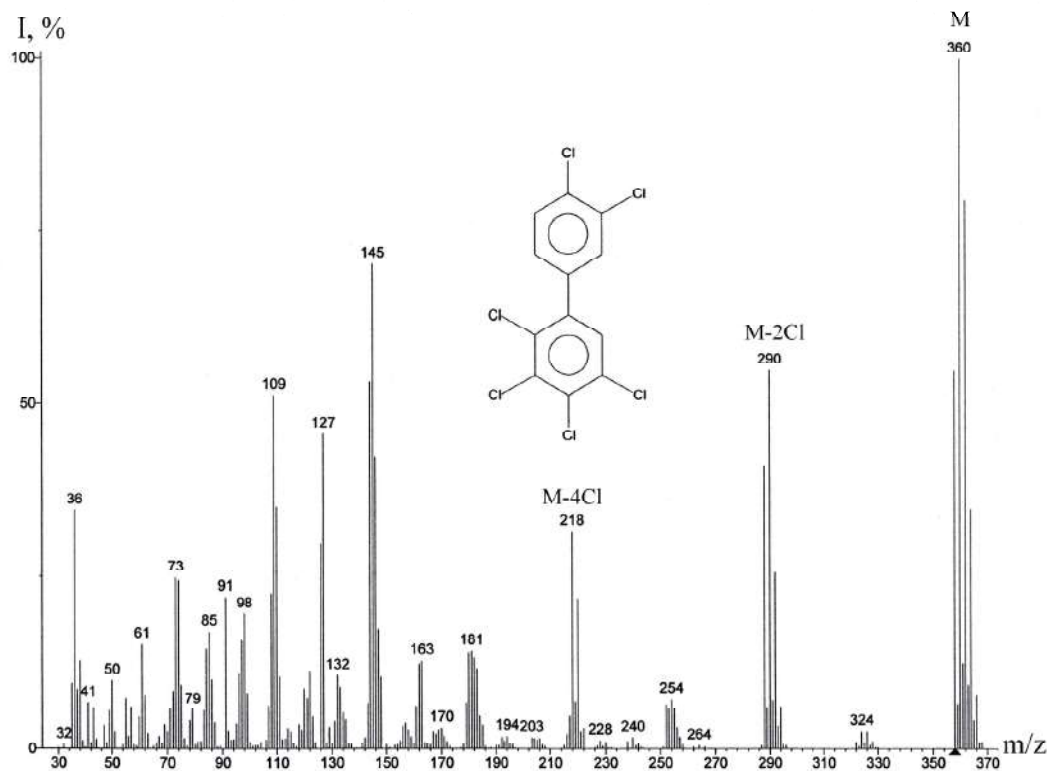


Рис. А.2.3. Масс-спектр 2,3,4,5,3',4'-гексахлорбифенила (ПХБ 156) **3**.

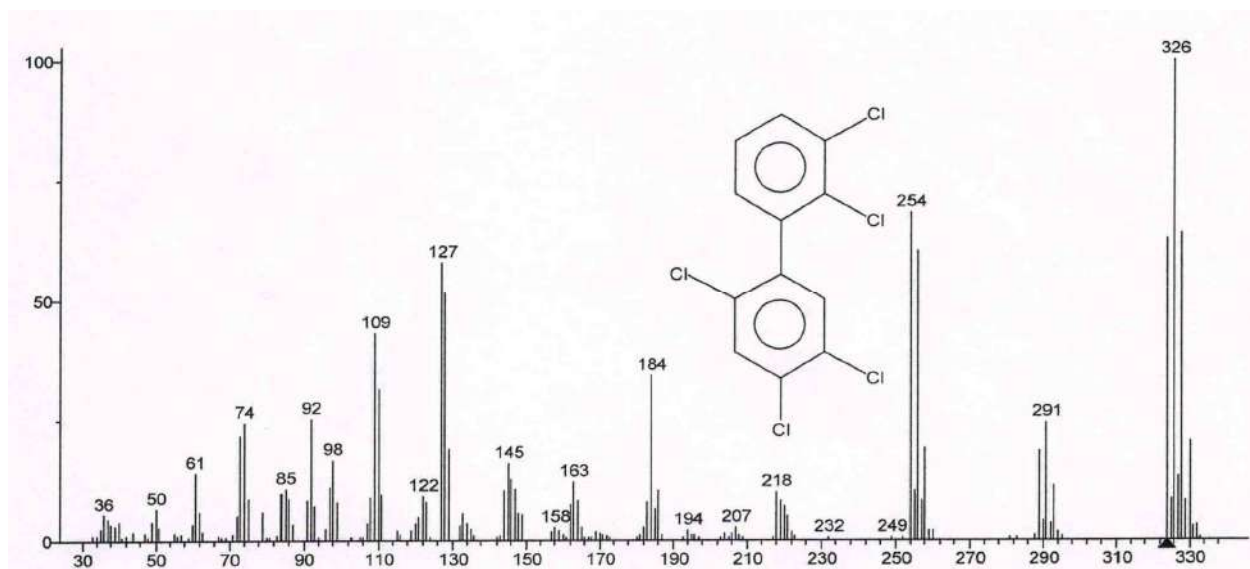


Рис. А.2.4. Масс-спектр 2,4,5,2',3'-пентахлорбифенила (ПХБ 97) из смеси **С1**.

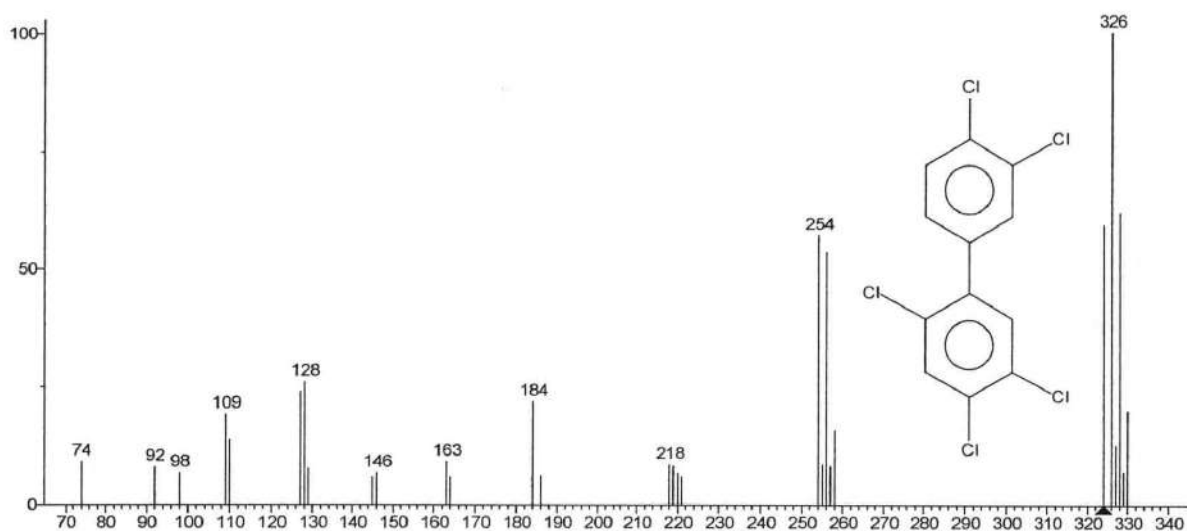


Рис. А.2.5. Масс-спектр 2,4,5,3',4'-пентахлорбифенила (ПХБ 118) из смесей С1 и С3.

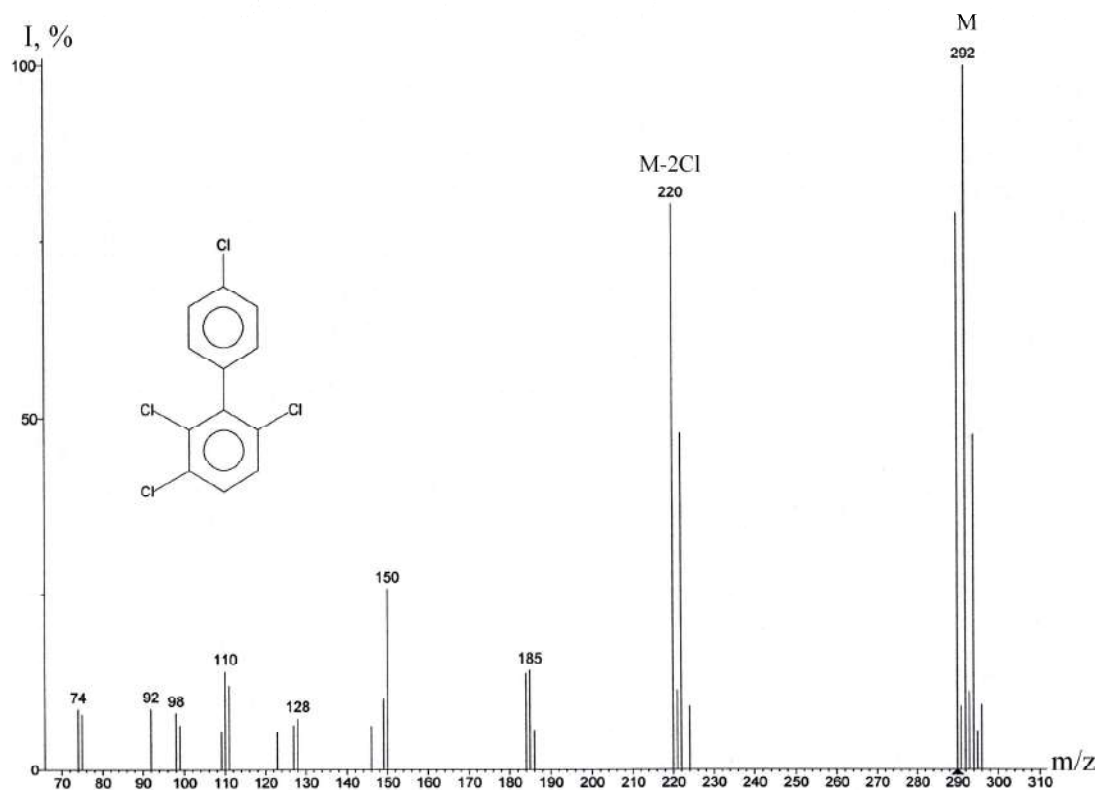


Рис. А.2.6. Масс-спектр 2,3,6,4'-тетрахлорбифенила (ПХБ 64) из смеси С2.

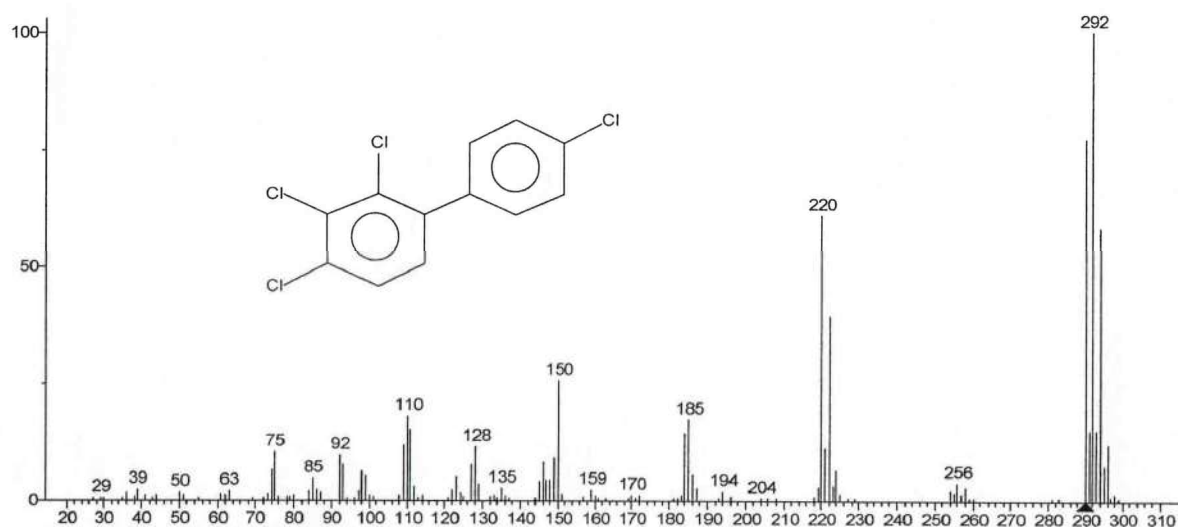


Рис. А.2.7. Масс-спектр 2,3,4,4'-тетрахлорбифенила (ПХБ 60) из смеси С2.

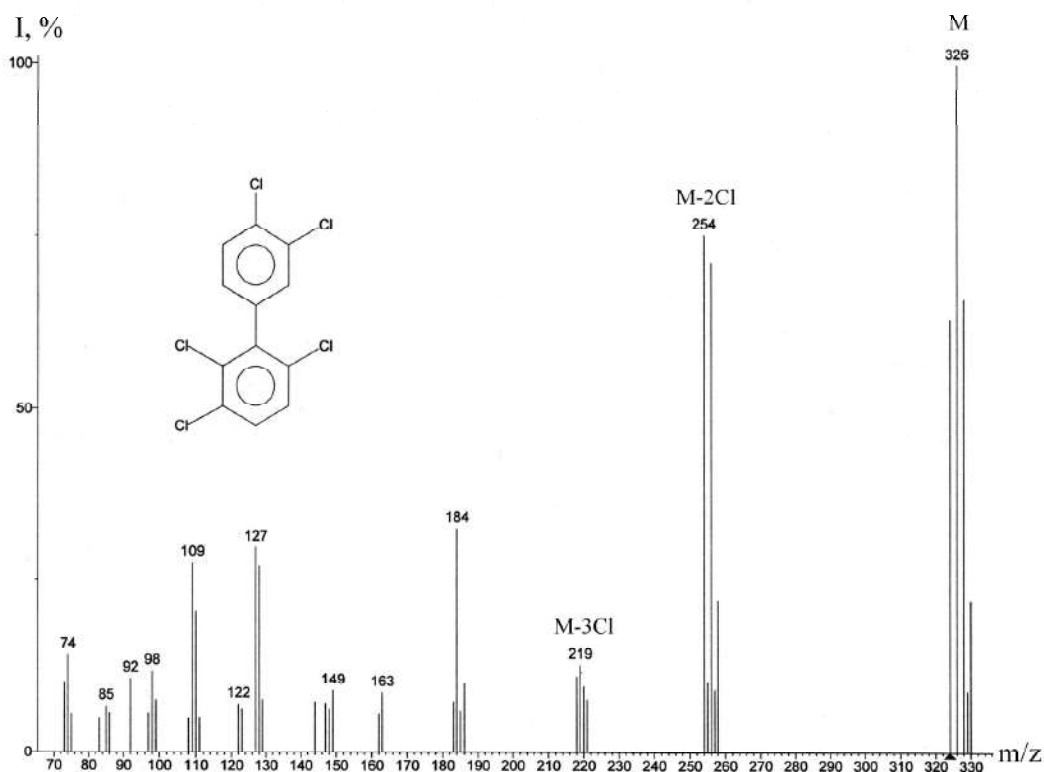


Рис. А.2.8. Масс-спектр 2,3,6,3',4'-пентахлорбифенила (ПХБ 110) из смеси С3.

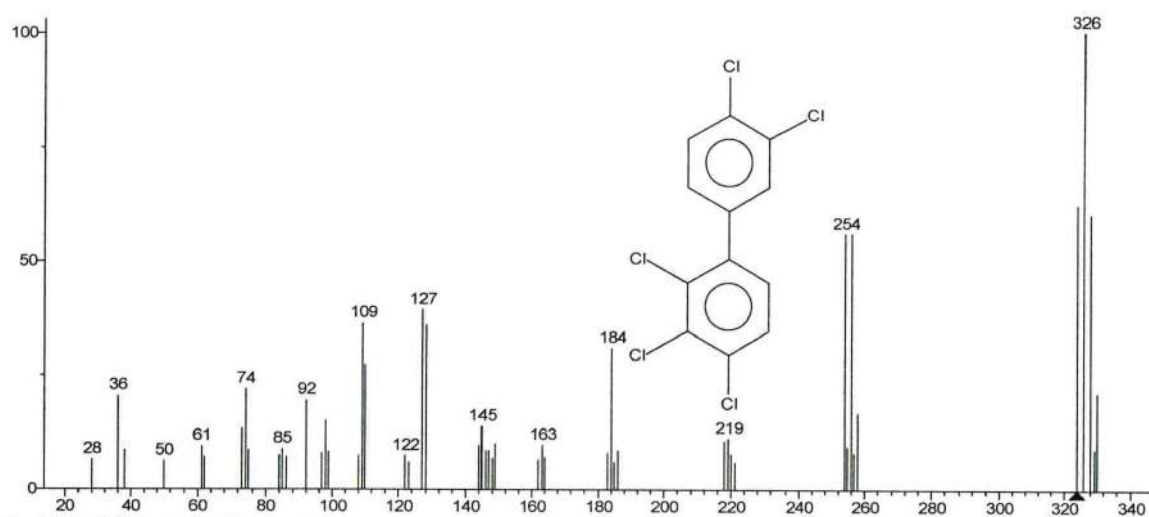


Рис. А.2.9. Масс-спектр 2,3,4,3',4'-пентахлорбифенила (ПХБ 105) из смеси С3.

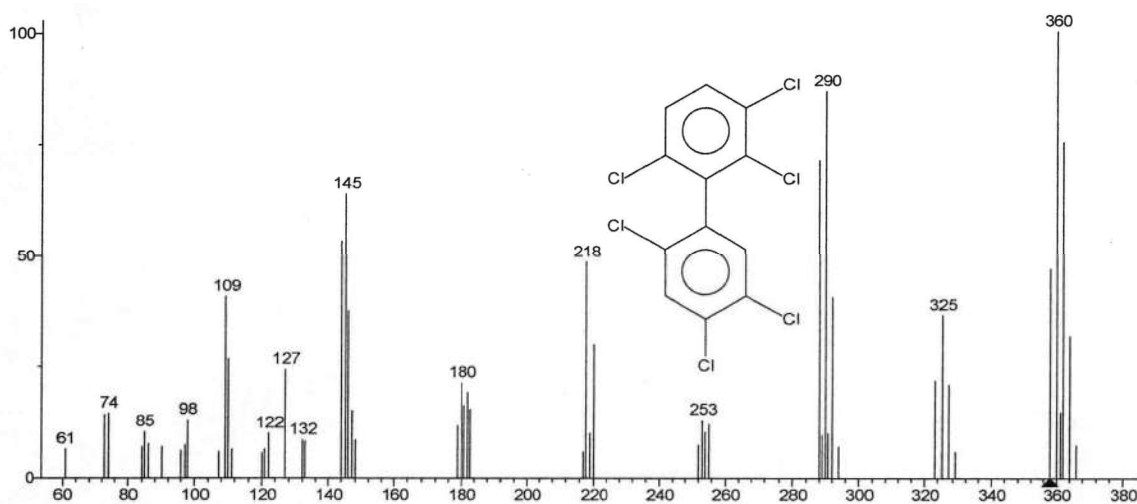


Рис. А.2.10. Масс-спектр 2,3,6,2',4',5'-гексахлорбифенила (ПХБ 149) из смеси С4.

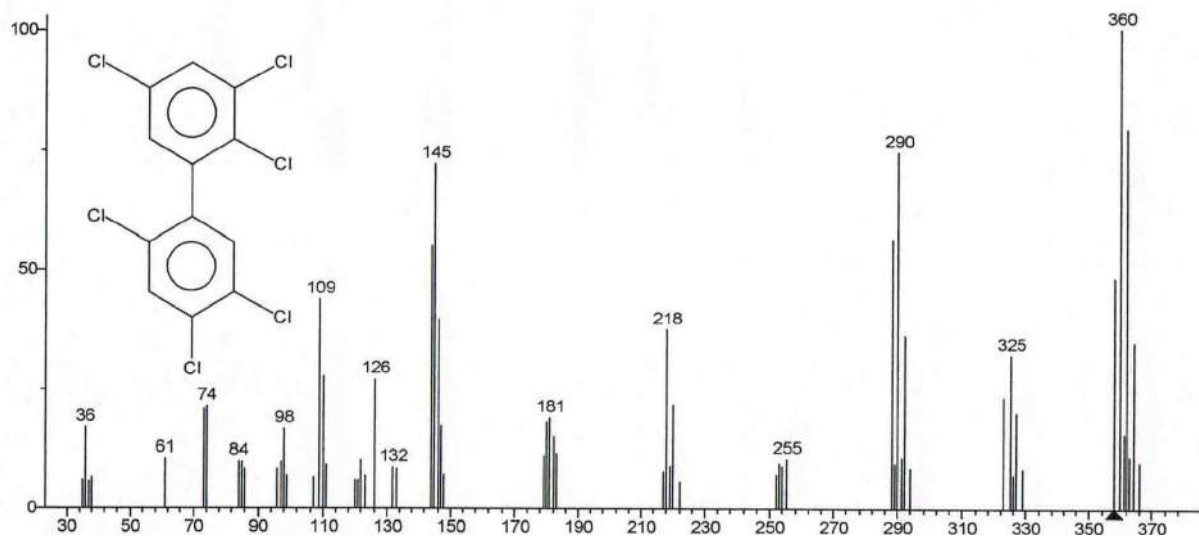


Рис. А.2.11. Масс-спектр 2,3,5,2',4',5'-гексахлорбифенила (ПХБ 146) из смеси С4.

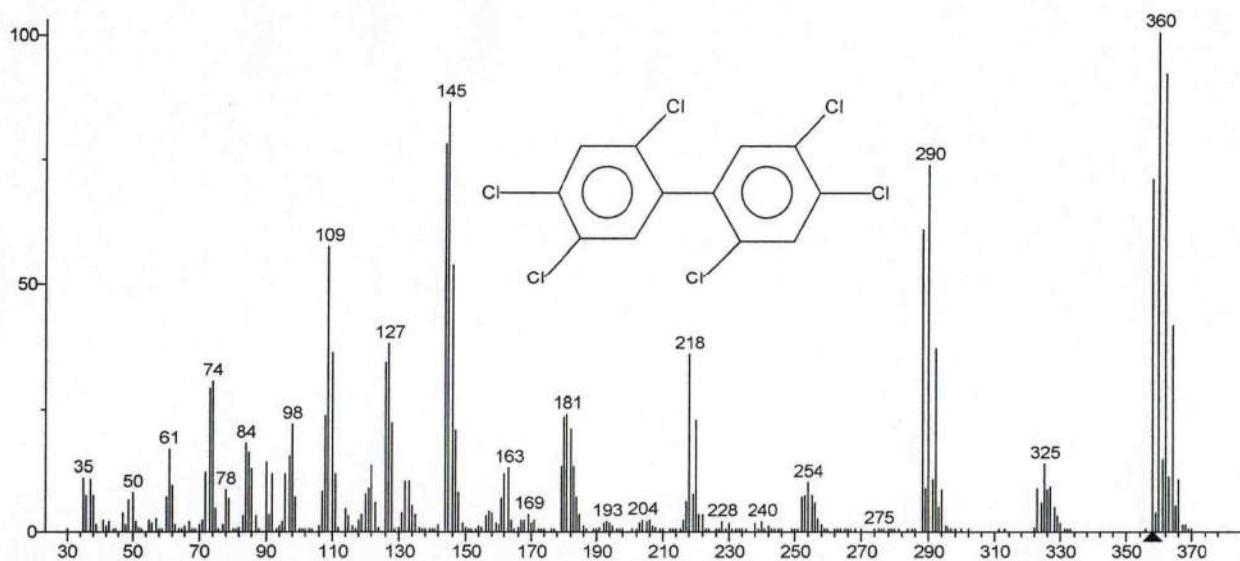


Рис. А.2.12. Масс-спектр 2,4,5,2',4',5'-гексахлорбифенила (ПХБ 153) из смеси С4.

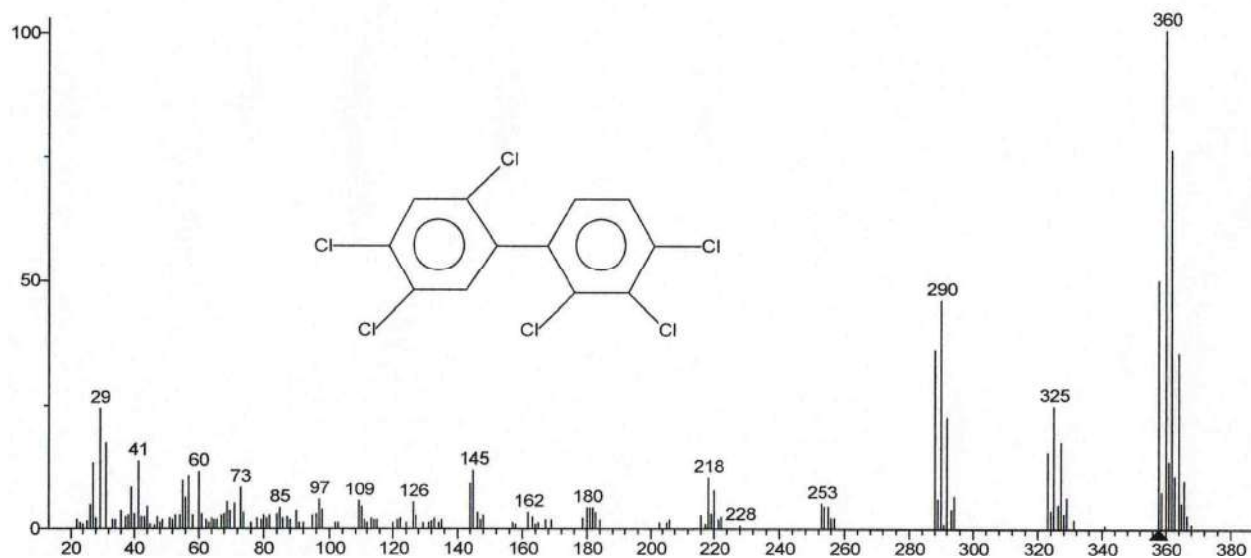


Рис. А.2.13. Масс-спектр 2,3,4,2',4',5'-гексахлорбифенила (ПХБ 138) из смеси С4.

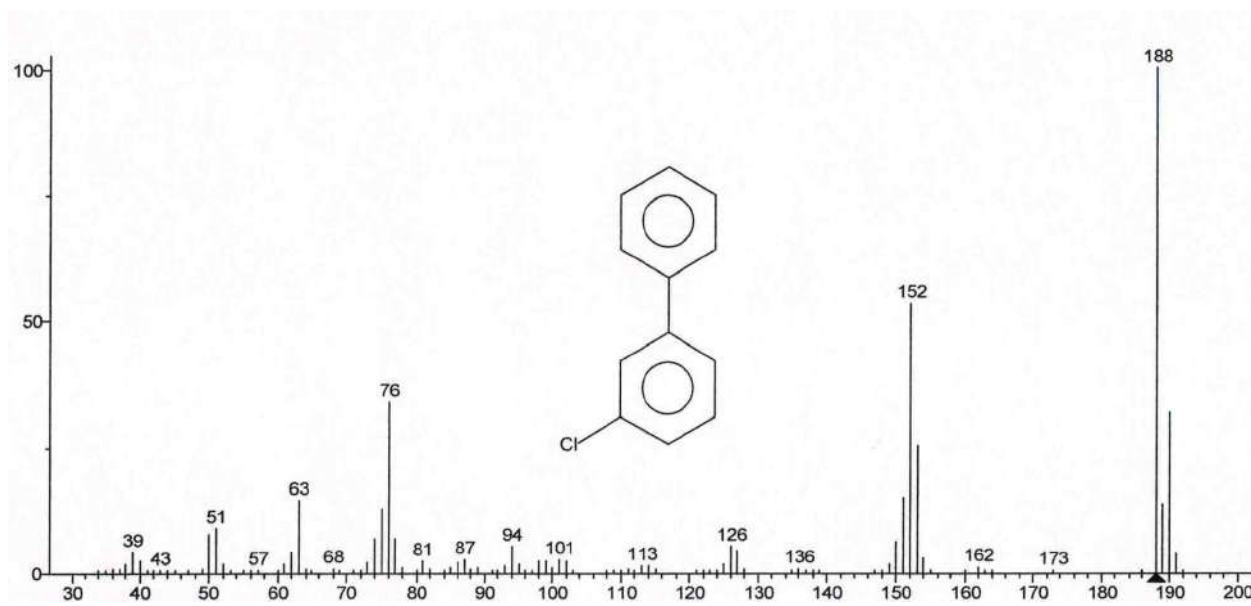


Рис. А.2.14. Масс-спектр 3-хлорбифенила (ПХБ 2) 61.

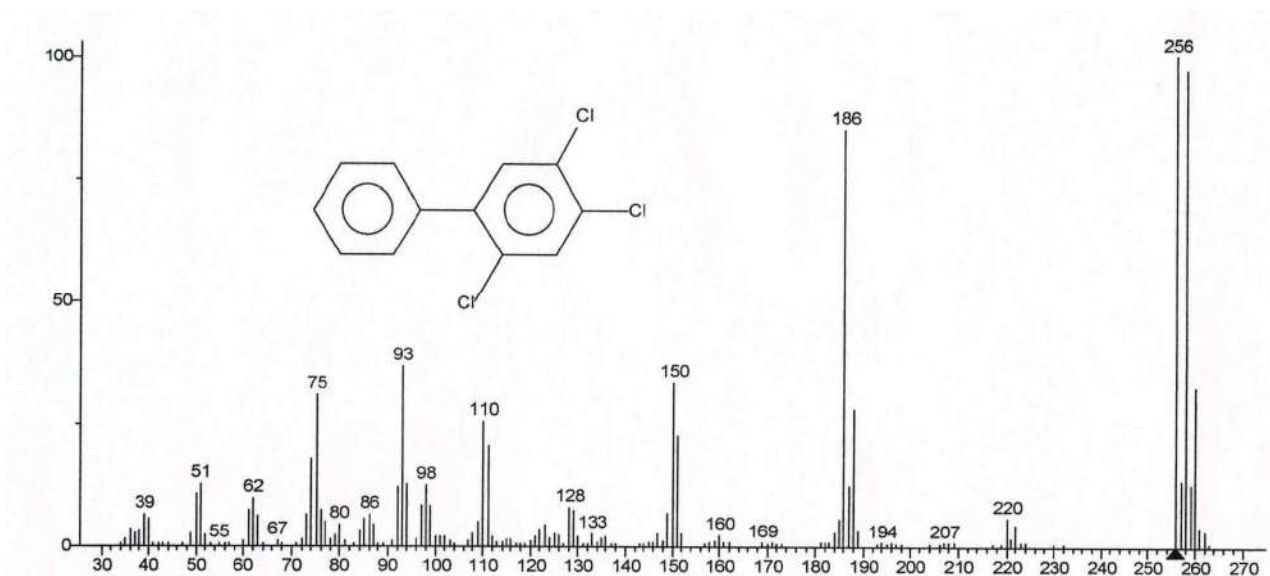


Рис. А.2.15. Масс-спектр 2,4,5-трихлорбифенила (ПХБ 29) 70.

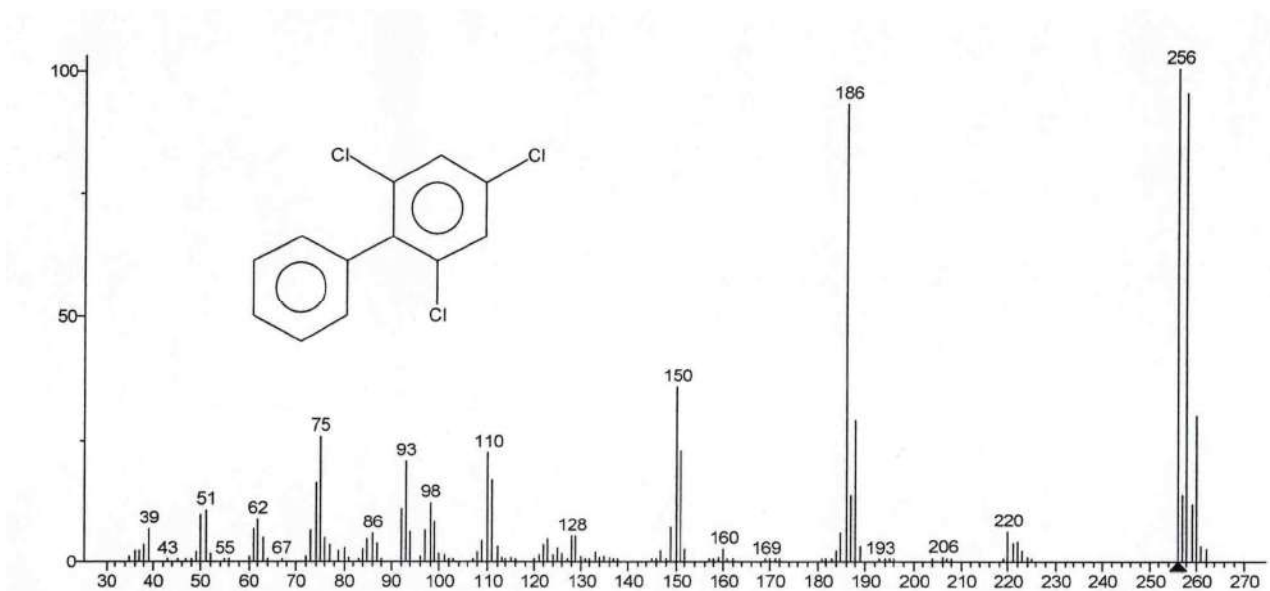


Рис. А.2.16. Масс-спектр 2,4,6-трихлорбифенила (ПХБ 30) 73.

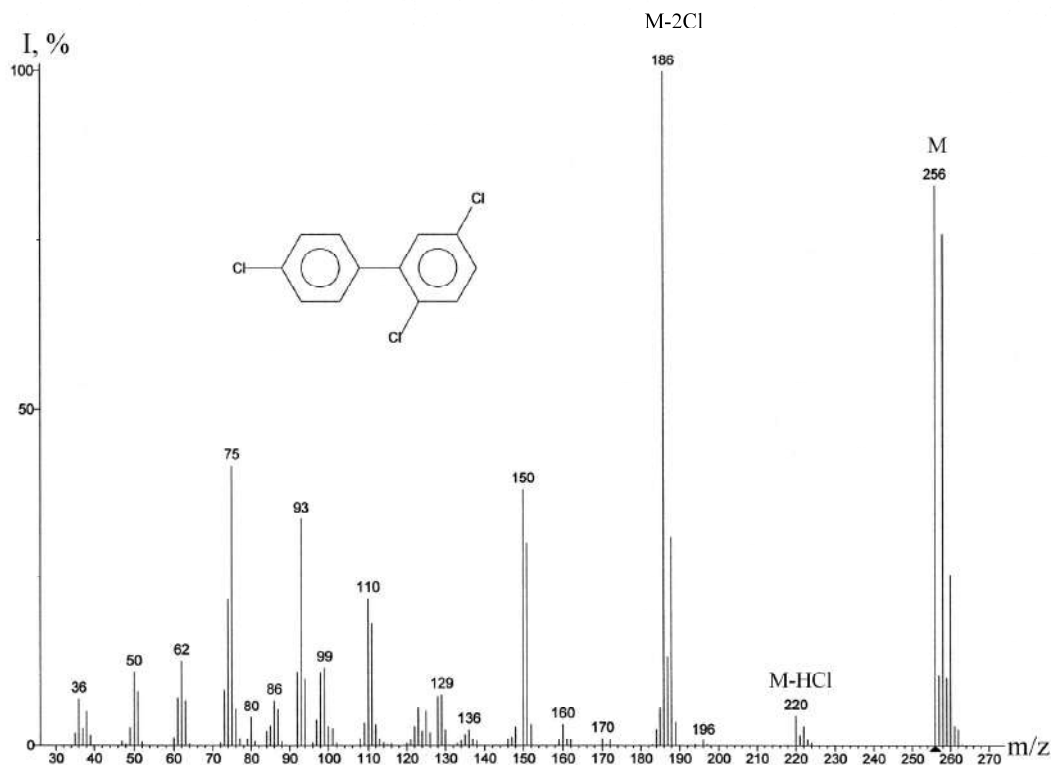


Рис. А.2.17. Масс-спектр 2,5,4'-трихлорбифенила (ПХБ 31) 156.

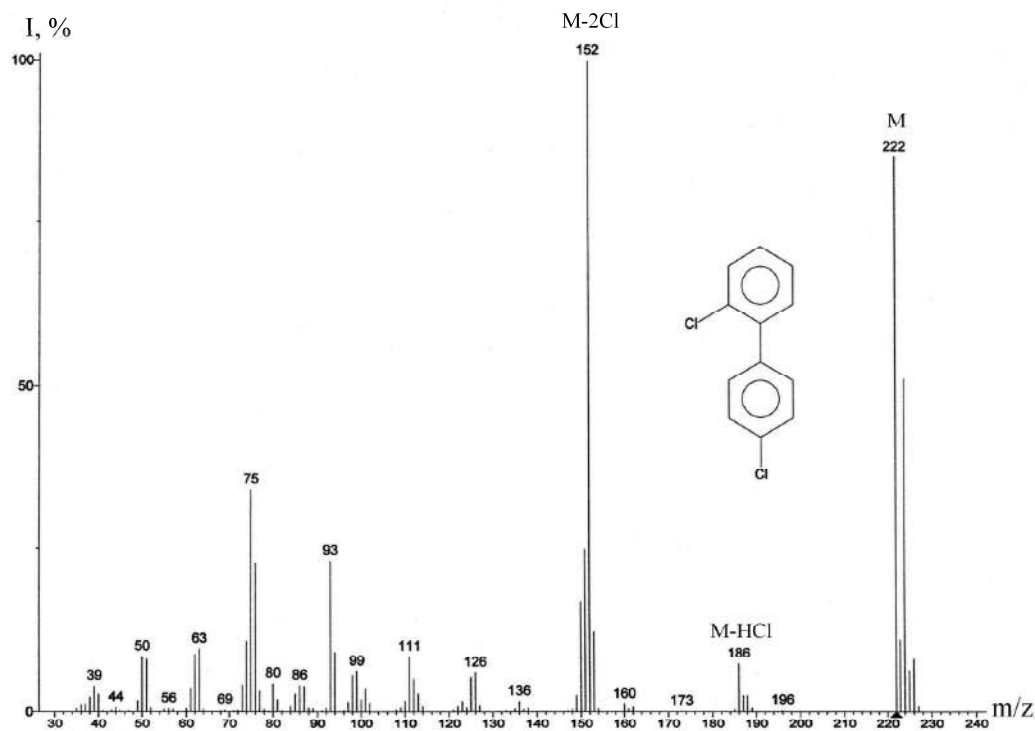


Рис. А.2.18. Масс-спектр 2,4'-дихлорбифенила (ПХБ 8) из смеси С64.

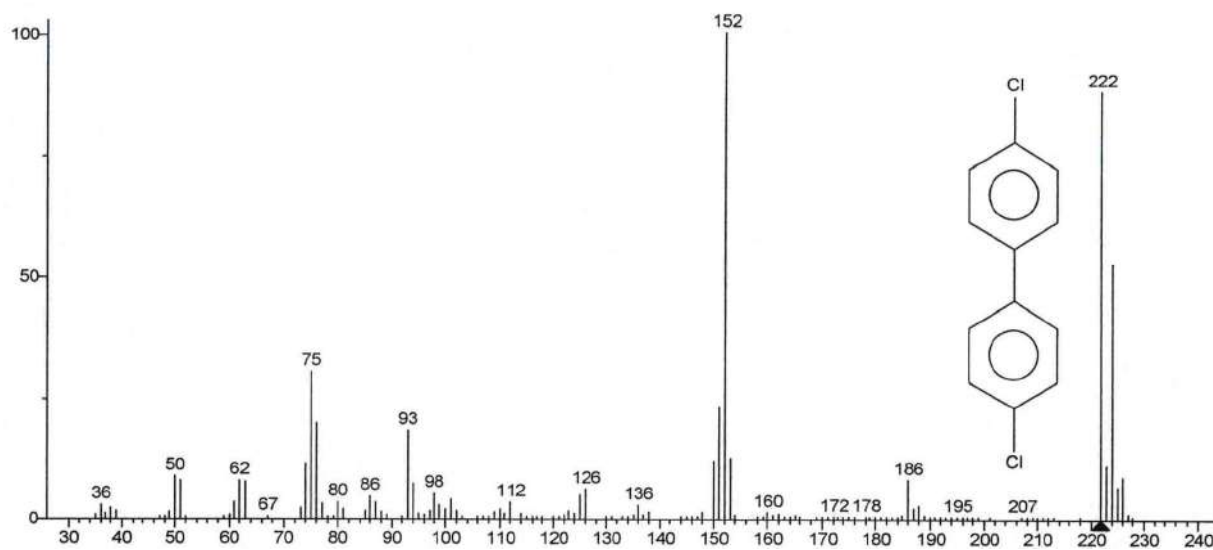


Рис. А.2.19. Масс-спектр 4,4'-дихлорбифенила (ПХБ 15) из смеси С64.

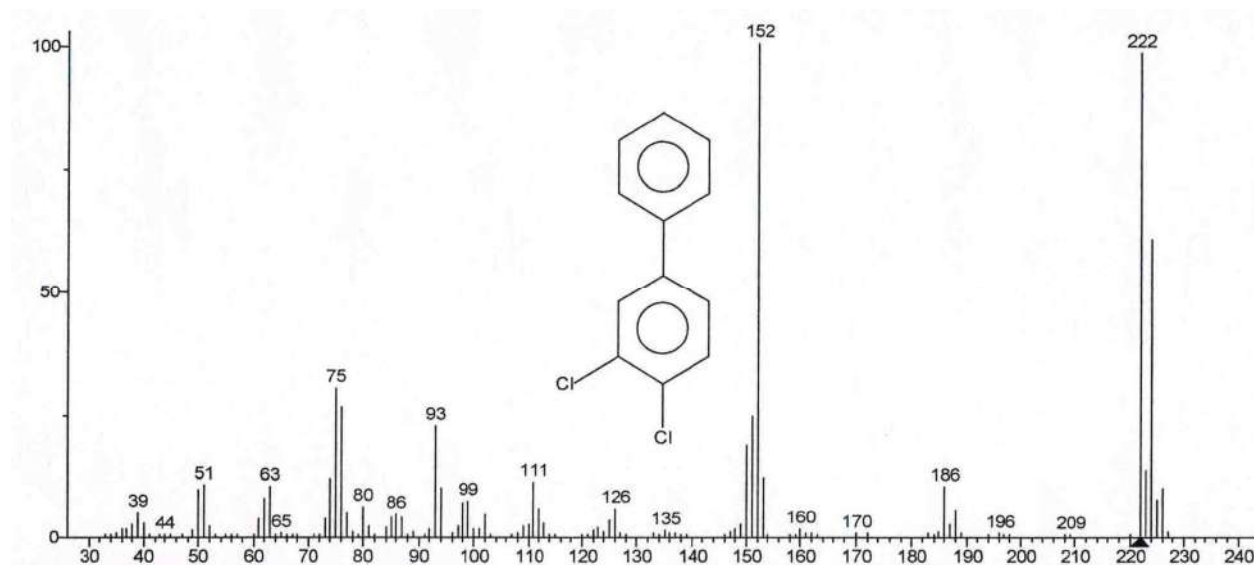


Рис. А.2.20. Масс-спектр 3,4-дихлорбифенила (ПХБ 12) 67.

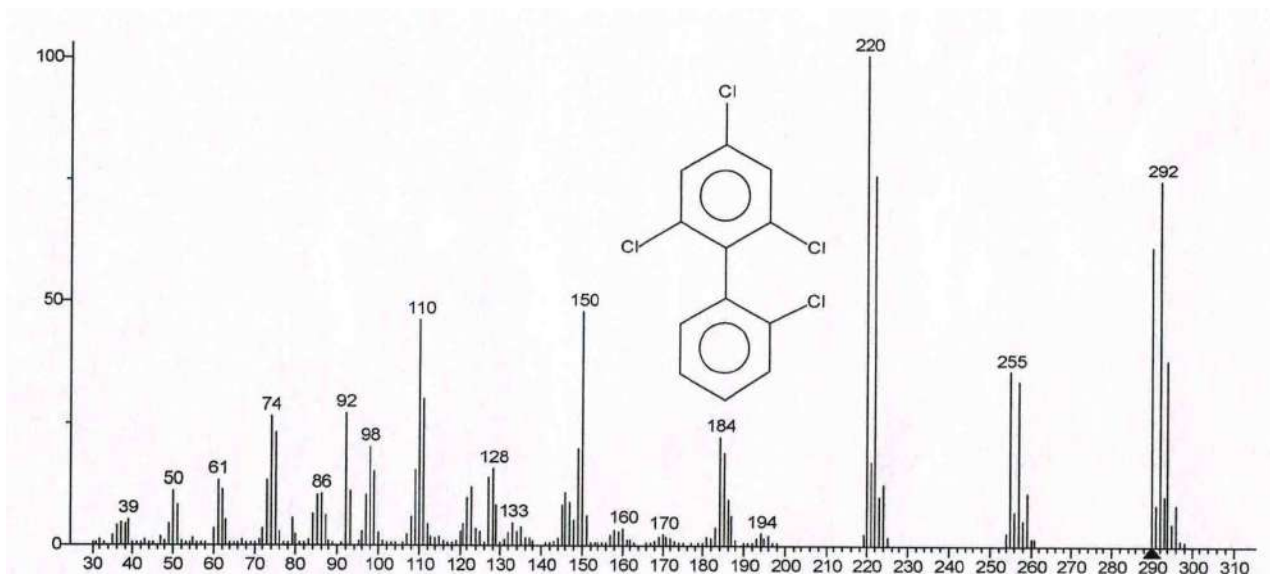


Рис. А.2.21. Масс-спектр 2,4,6,2'-тетрахлорбифенила (ПХБ 50) из смеси С76.

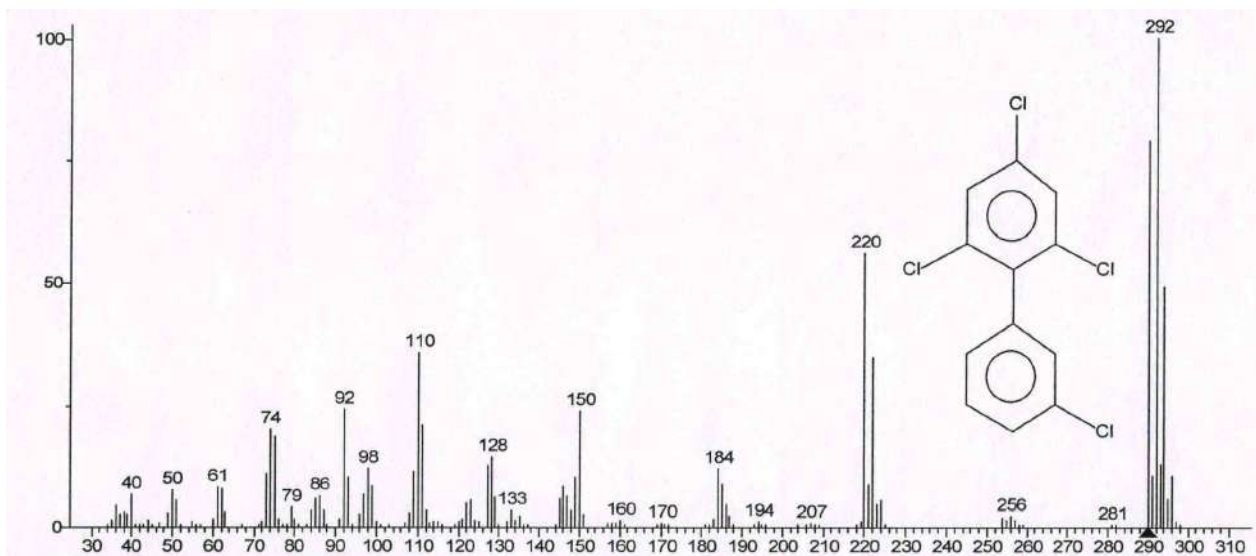


Рис. А.2.22. Масс-спектр 2,4,6,3'-тетрахлорбифенила (ПХБ 69) из смеси С76.

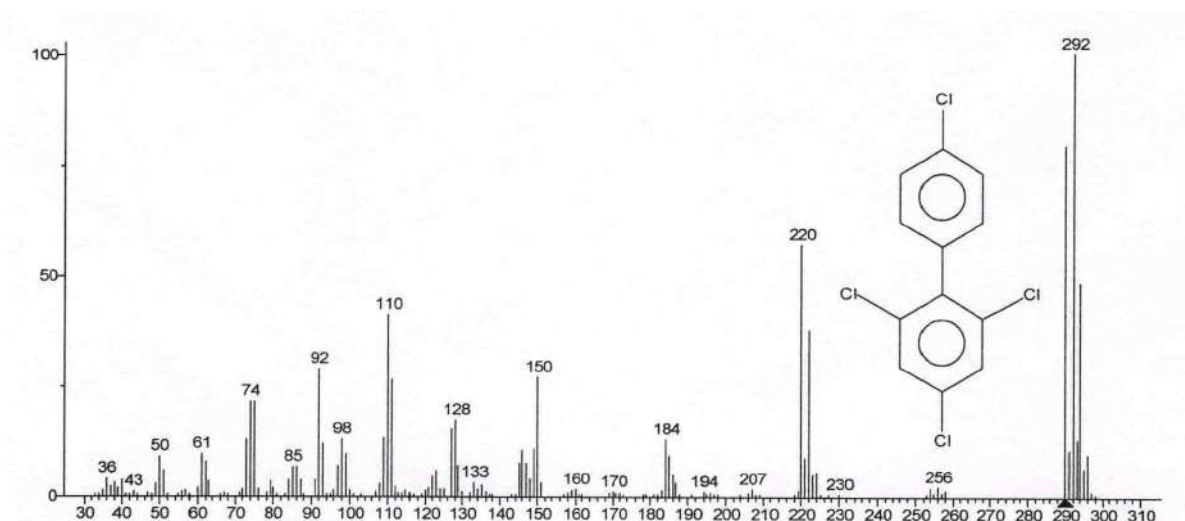


Рис. А.2.23. Масс-спектр 2,4,6,4'-тетрахлорбифенила (ПХБ 75) из смеси С76.

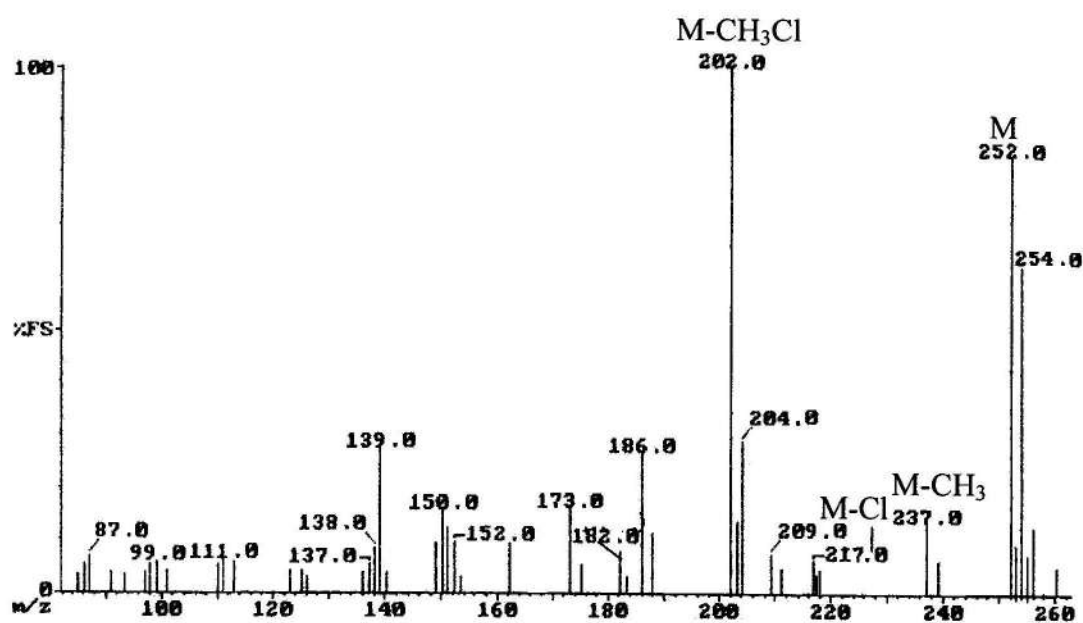


Рис. А.2.24. Масс-спектр монометоксидихлорбифенила ($C_{12}H_7Cl_2(OCH_3)$, *орто*-метокси-изомер).

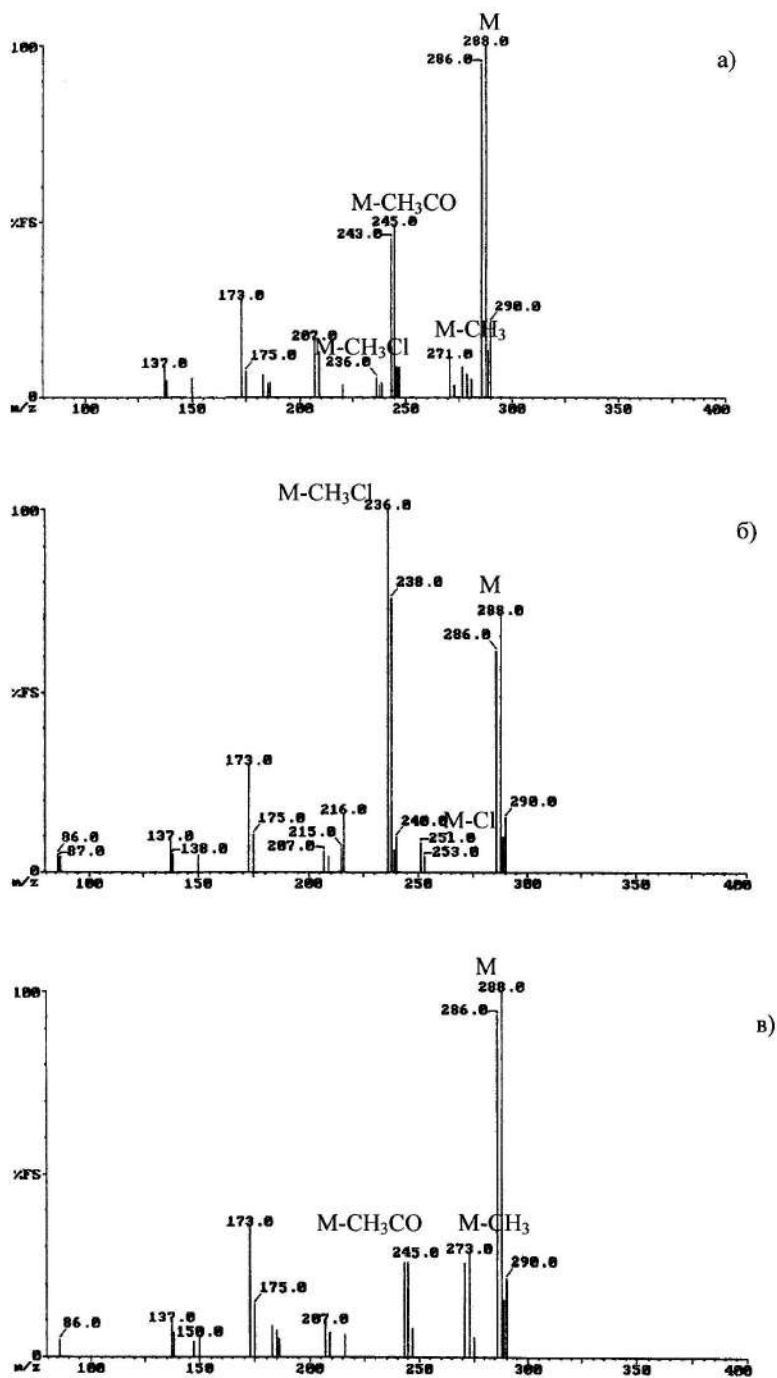


Рис. А.2.25. Масс-спектры монометокситрихлорбифенилов ($C_{12}H_6Cl_3(OCH_3)$): а) *мета*-метокси-; б) *орто*-метокси-; в) *пара*-метокси-изомер).

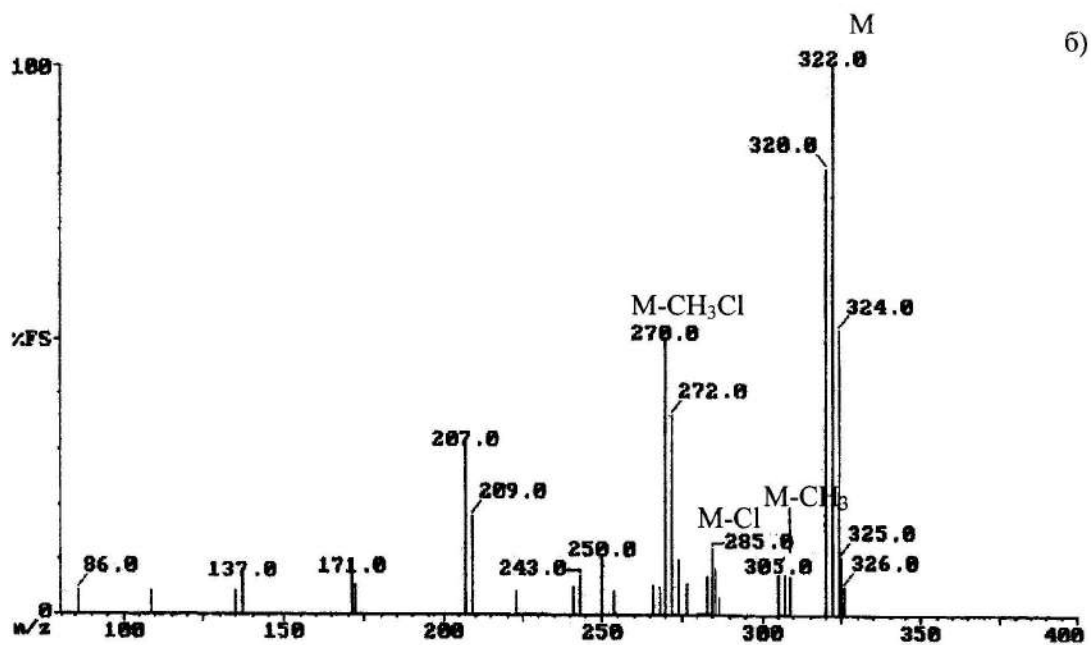
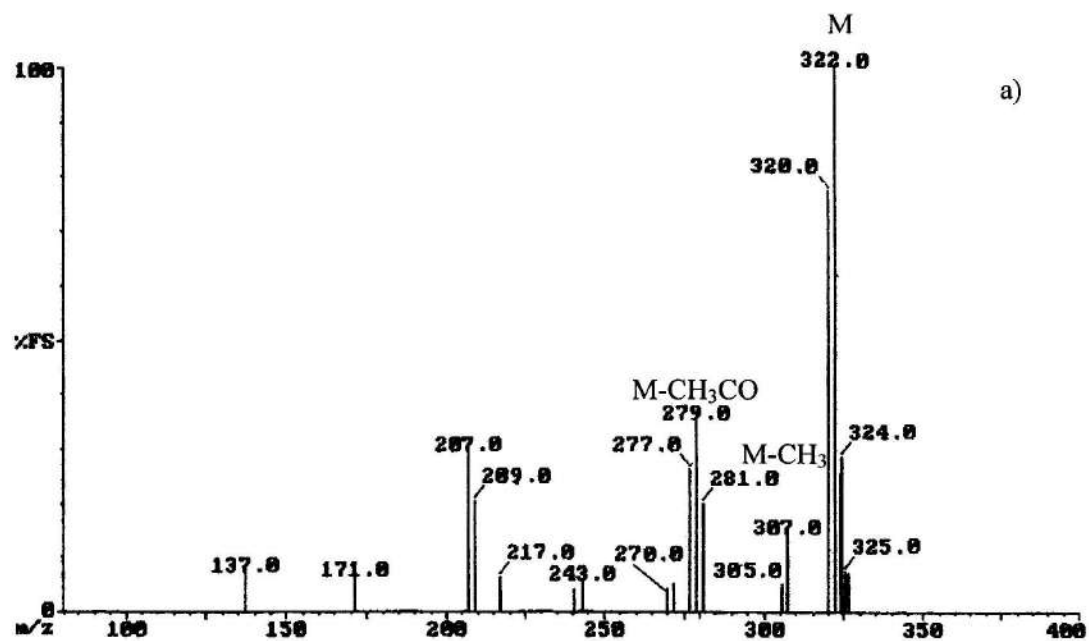


Рис. А.2.26. Масс-спектры монометокситетрахлорбифенилов ($C_{12}H_5Cl_4(OCH_3)$):
а) *мета*-метокси-; б) *орто*-метокси-изомер).

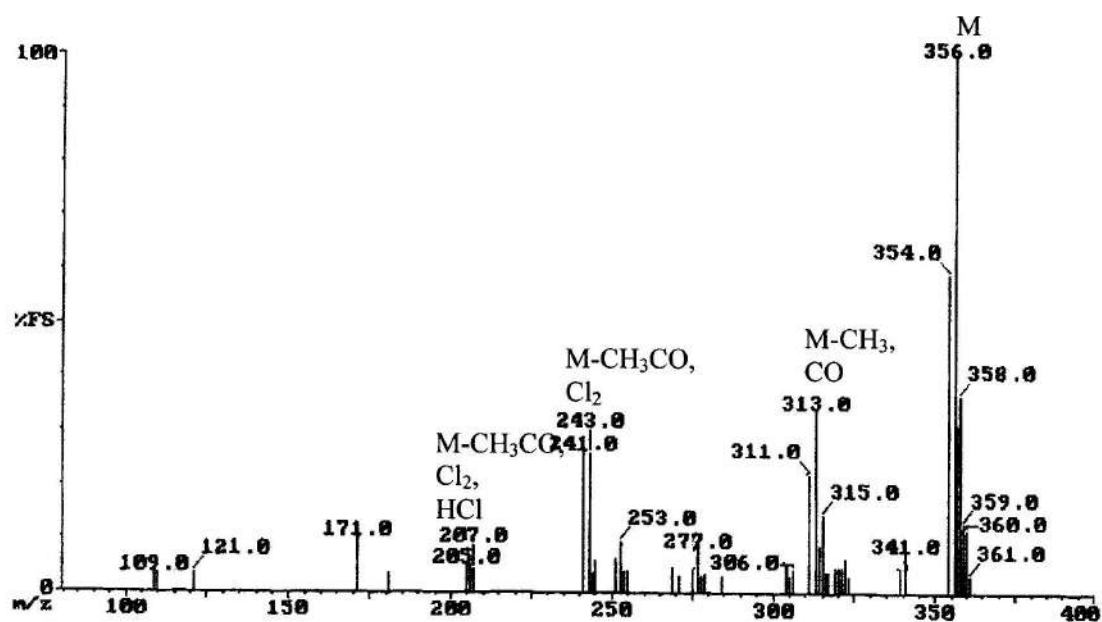


Рис. А.2.27. Масс-спектр монометоксипентахлорбифенила ($C_{12}H_4Cl_5(OCH_3)$).

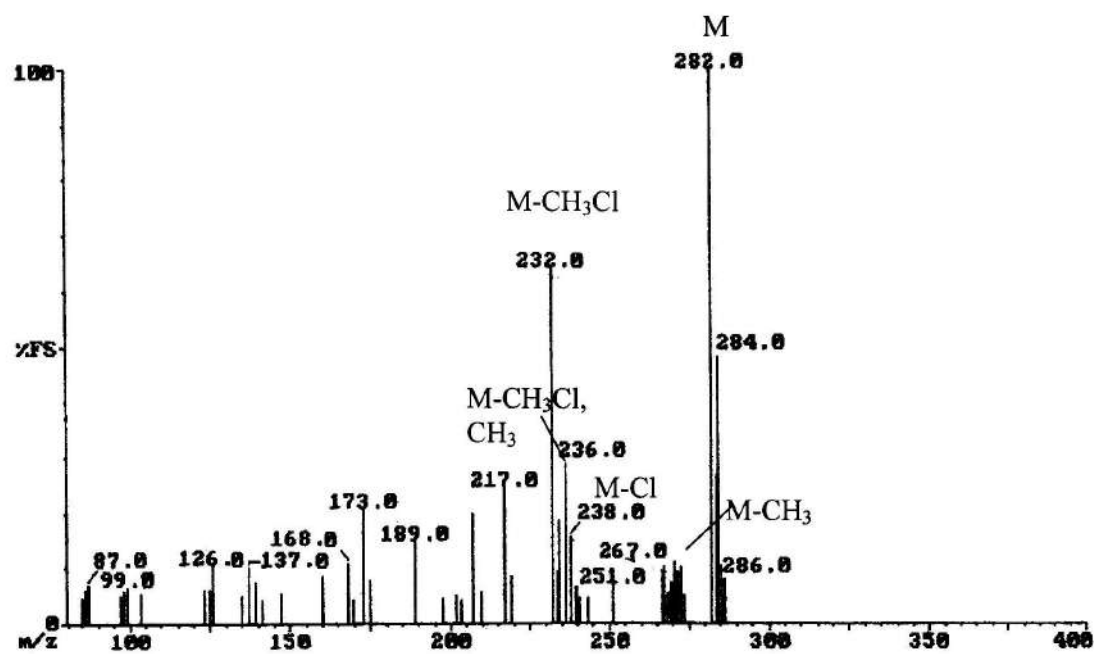


Рис. А.2.28. Масс-спектр диметоксидихлорбифенила ($C_{12}H_6Cl_2(OCH_3)_2$).

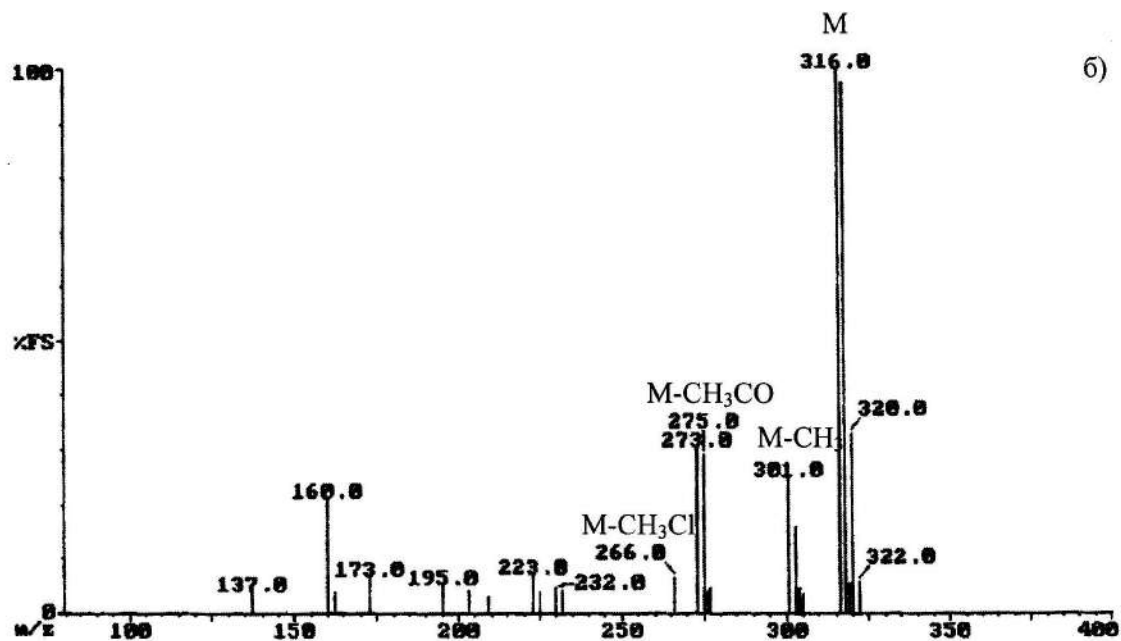
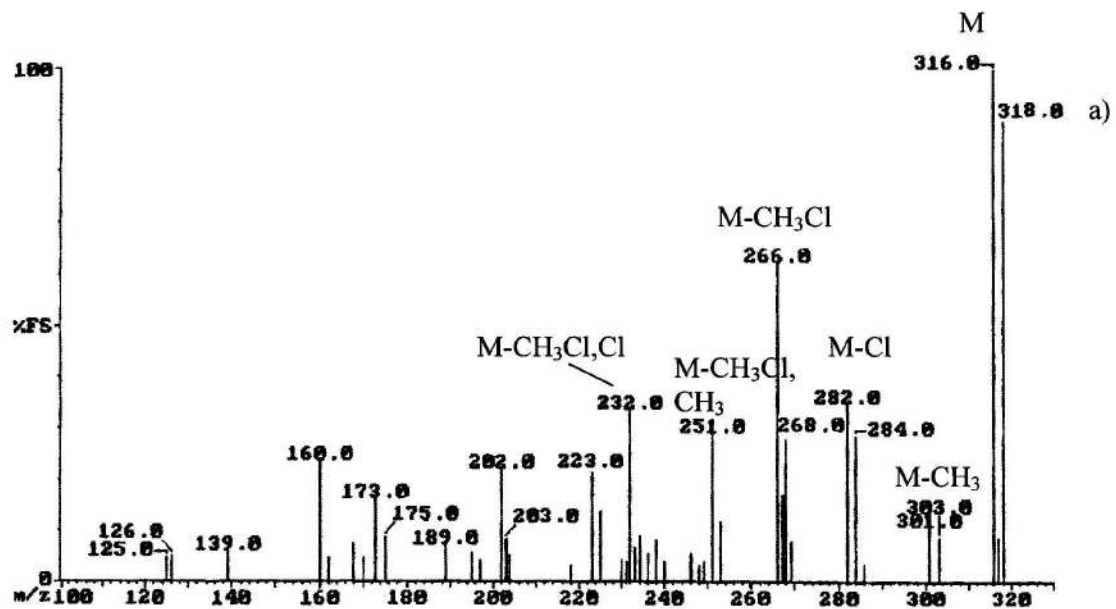


Рис. А.2.29. Масс-спектры диметокситрихлорбифенилов ($C_{12}H_5Cl_3(OCH_3)_2$).

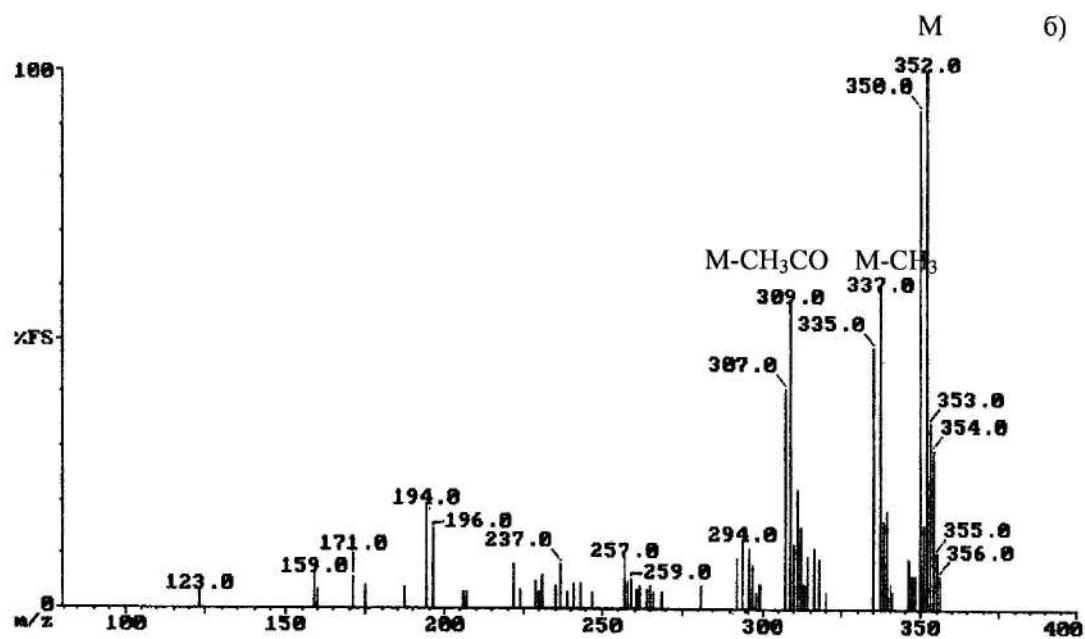
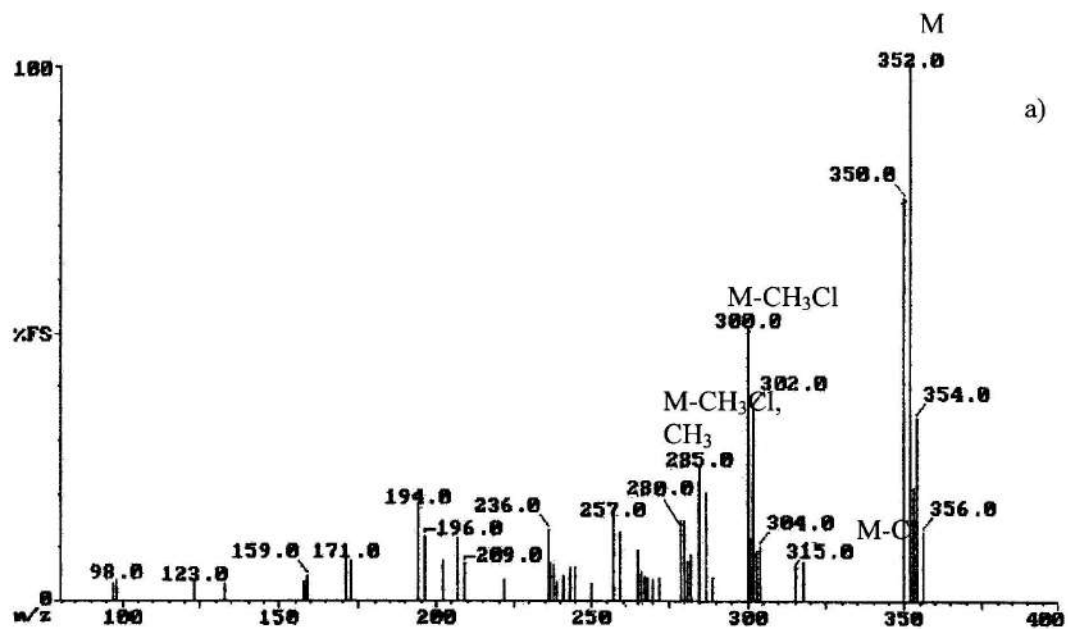


Рис. А.2.30. Масс-спектры диметокситетрахлорбифенилов ($C_{12}H_4Cl_4(OCH_3)_2$).

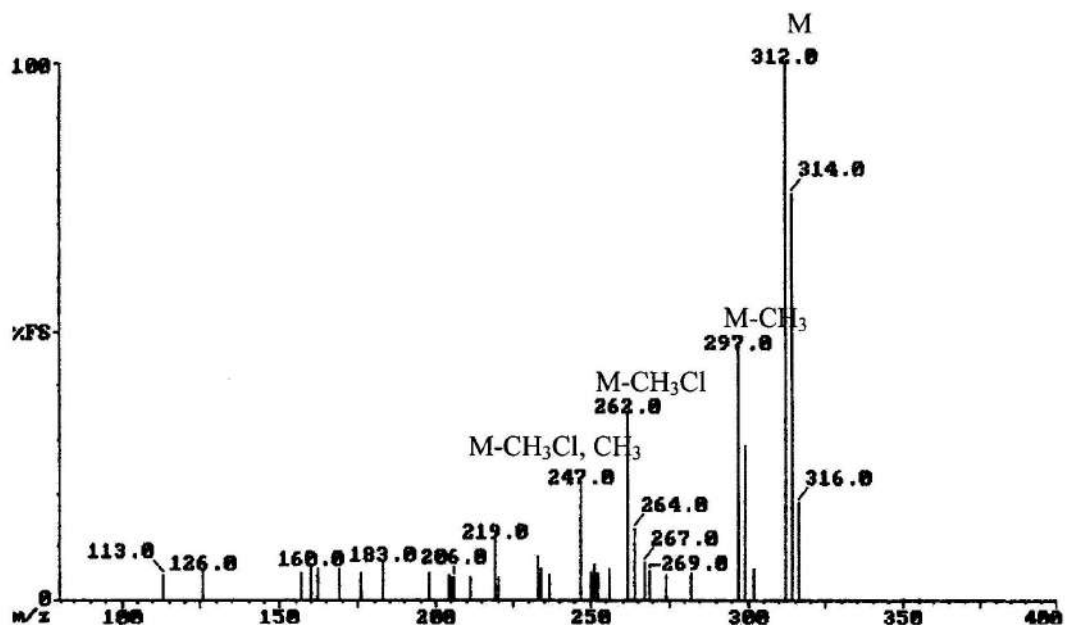


Рис. А.2.31. Масс-спектр триметоксидихлорбифенила ($C_{12}H_5Cl_2(OCH_3)_3$).

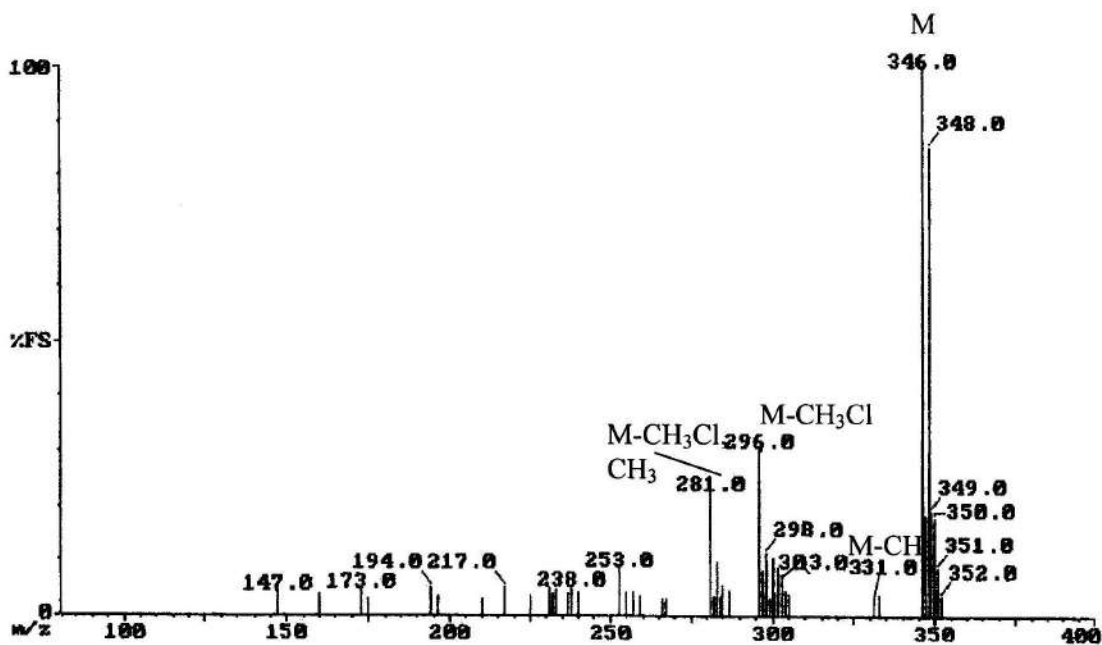


Рис. А.2.32. Масс-спектр триметокситрихлорбифенила ($C_{12}H_4Cl_3(OCH_3)_3$).

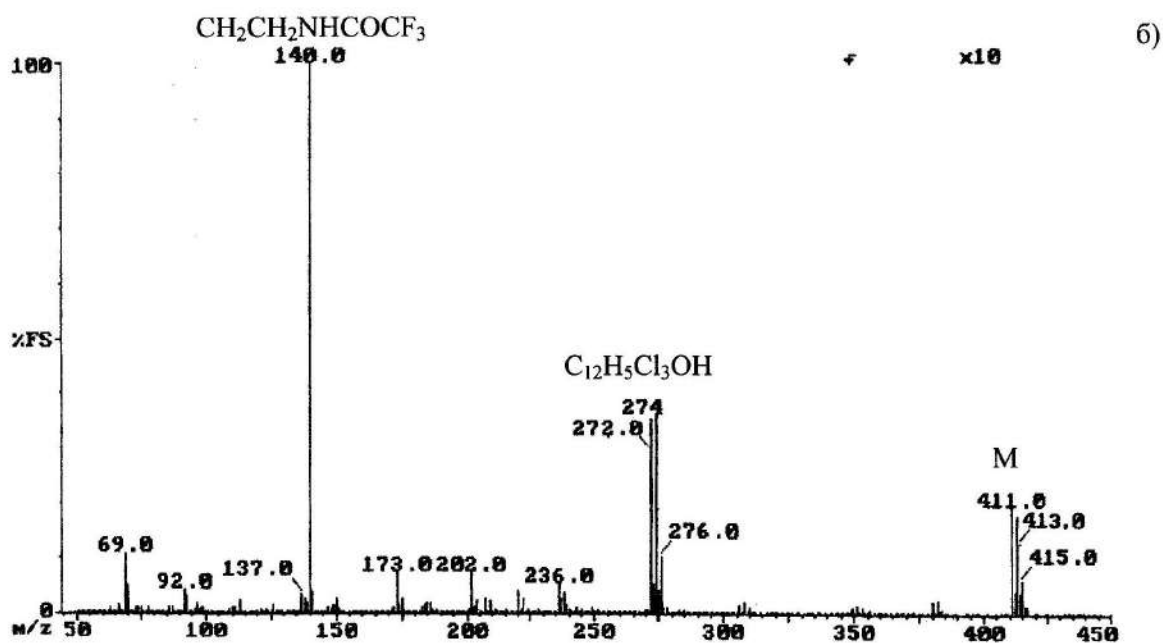
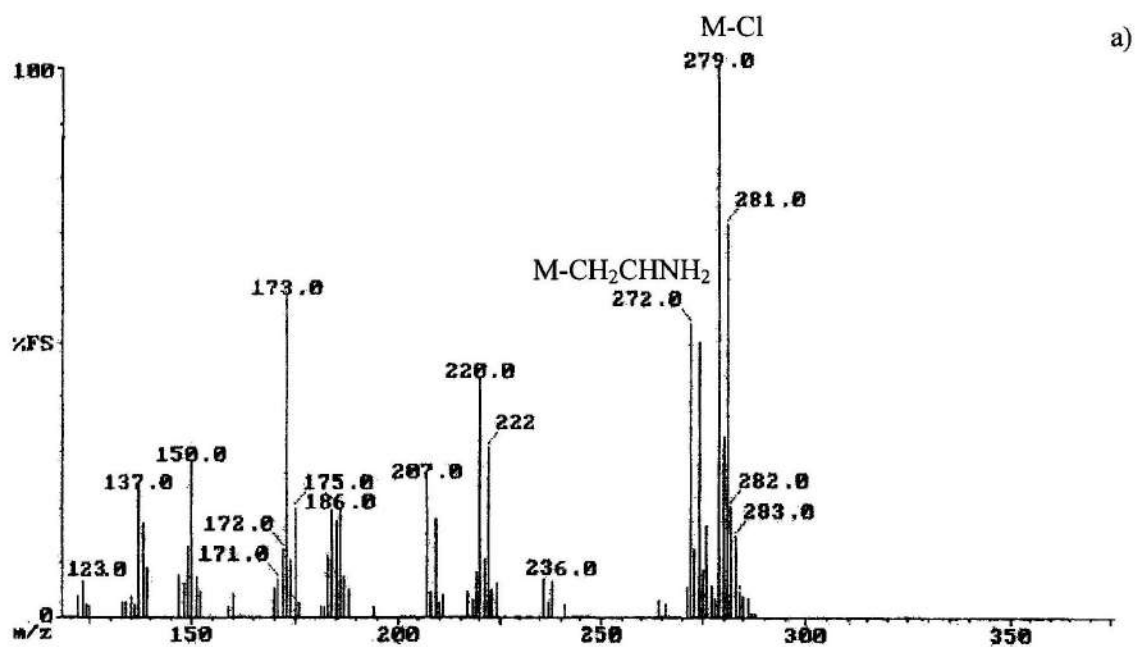


Рис. А.2.33. Масс-спектры аминоэтокситрихлорбифенила ($C_{12}H_6Cl_3(OC_2H_4NH_2)$) C_{14} (a) и его ацилированного производного ($C_{12}H_6Cl_3(OC_2H_4NHCOCF_3)$) (б).

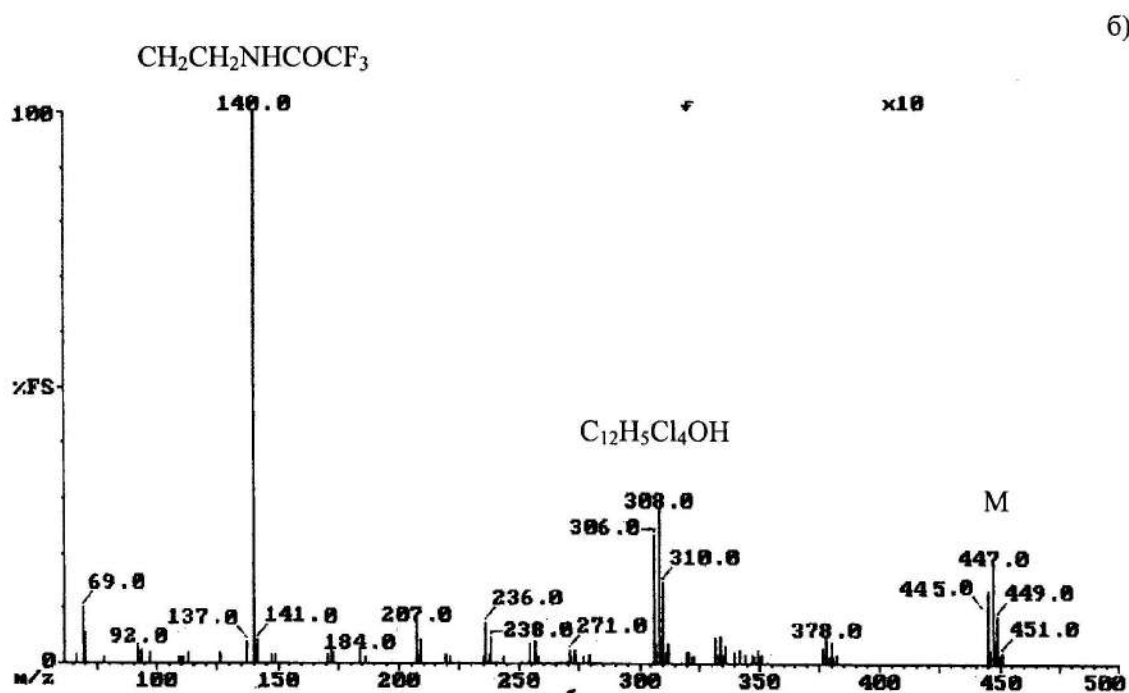
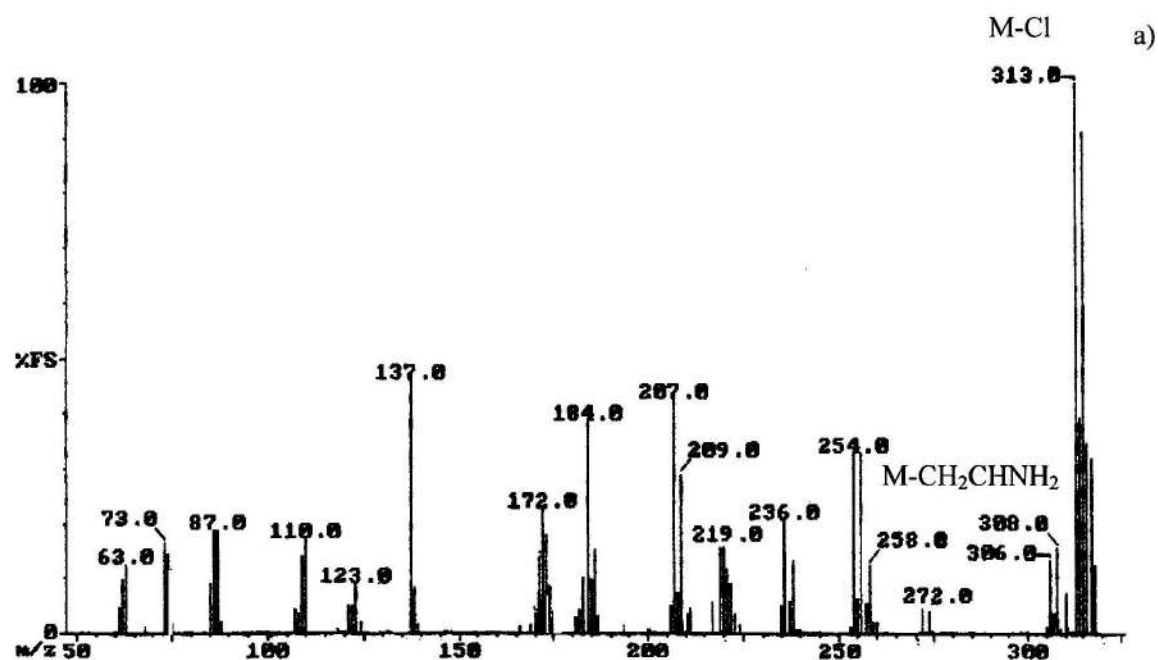


Рис. А.2.34. Масс-спектры аминотокситетрахлорбифенила ($C_{12}H_5Cl_4(OC_2H_4NH_2)$) C14 (a) и его ацилированного производного ($C_{12}H_5Cl_4(OC_2H_4NHOCOCF_3)$) (б).

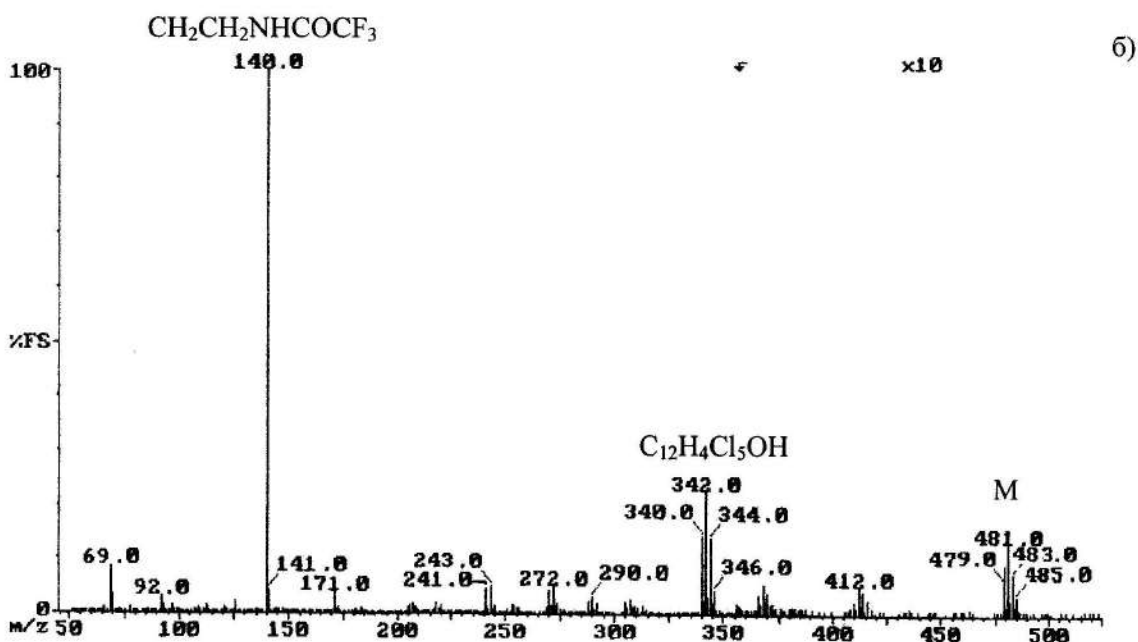
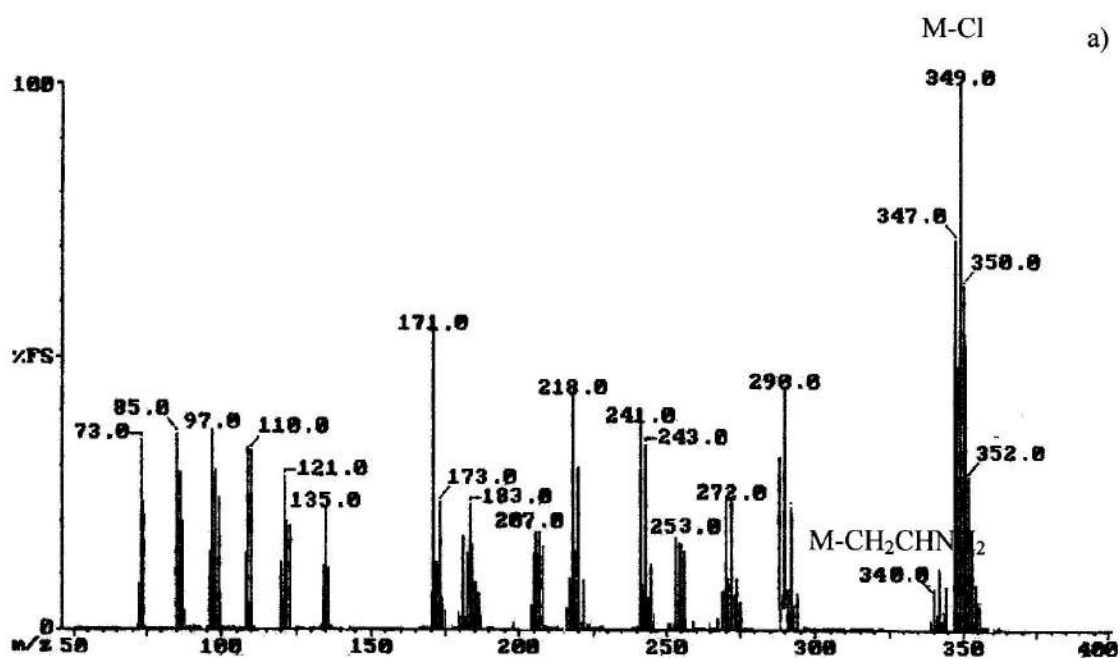


Рис. А.2.35. Масс-спектры аминоксипентахлорбифенила ($C_{12}H_4Cl_5(OC_2H_4NH_2)$) C_{14} (a) и его ацилированного производного ($C_{12}H_4Cl_5(OC_2H_4NHCOCF_3)$) (б).

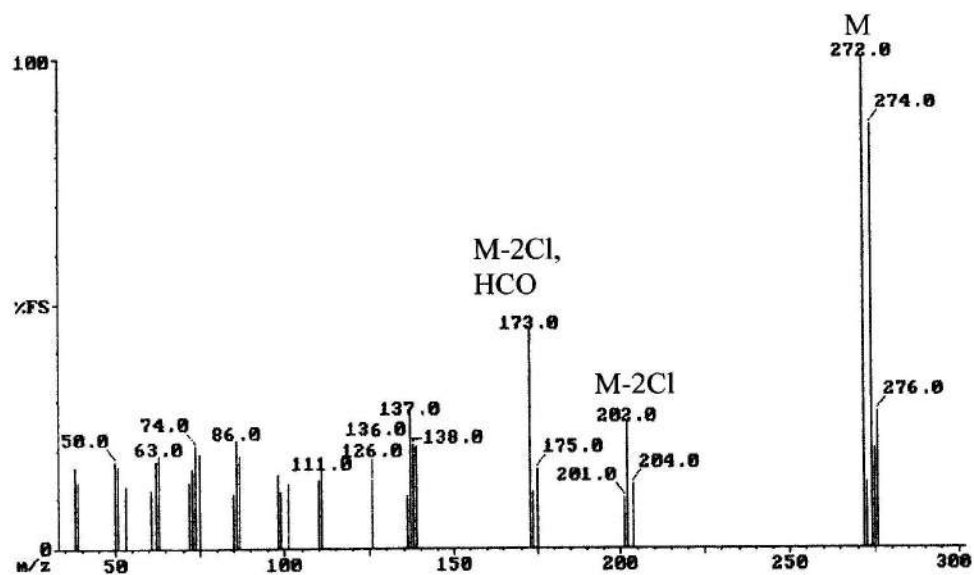


Рис. А.2.36. Масс-спектр моногидрокситрихлорбифенила ($C_{12}H_6Cl_3OH$) С18.

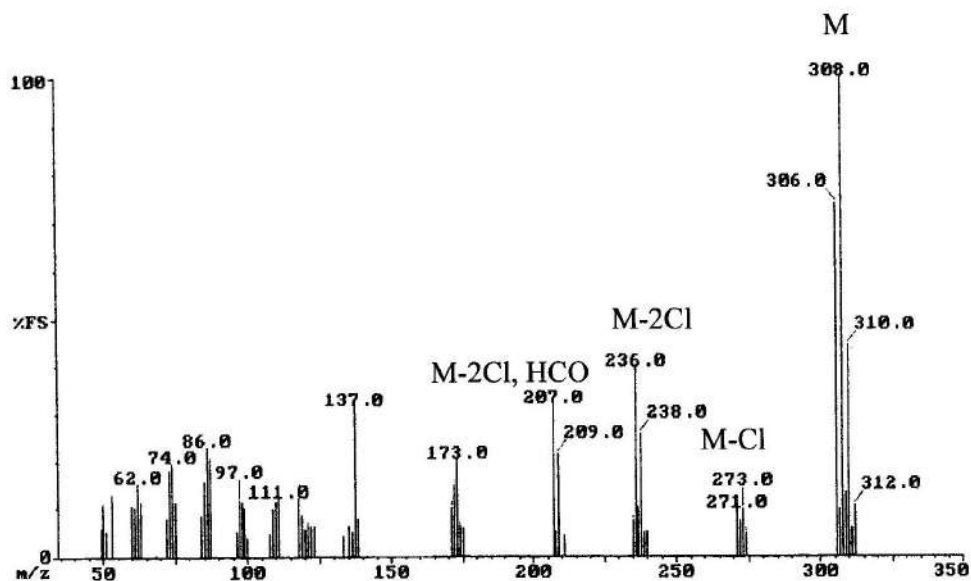


Рис. А.2.37. Масс-спектр моногидрокситетрахлорбифенила ($C_{12}H_5Cl_4OH$) С18.

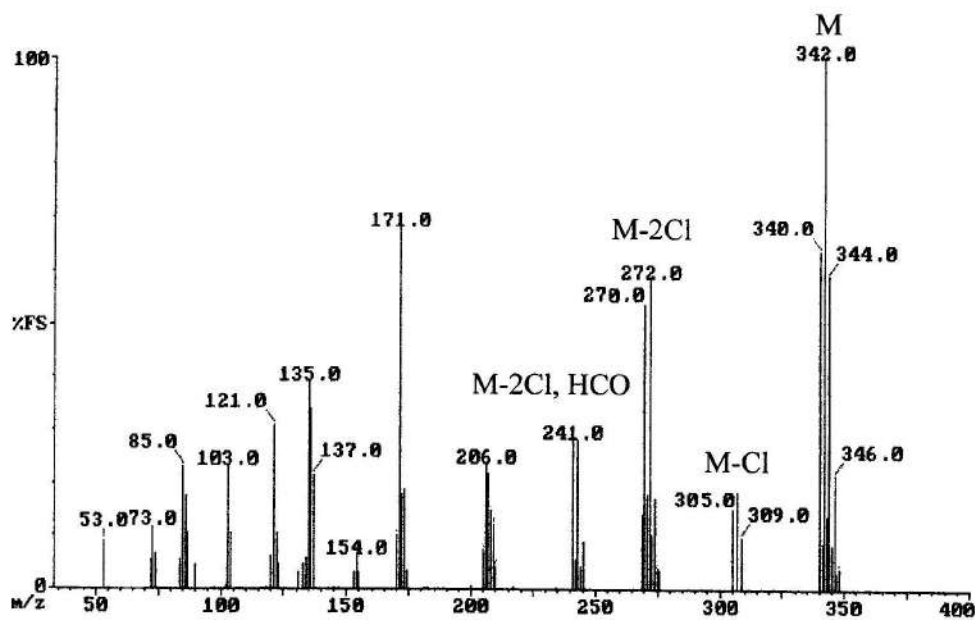


Рис. А.2.38. Масс-спектр моногидроксипентахлорбифенила ($C_{12}H_4Cl_5OH$) С18.

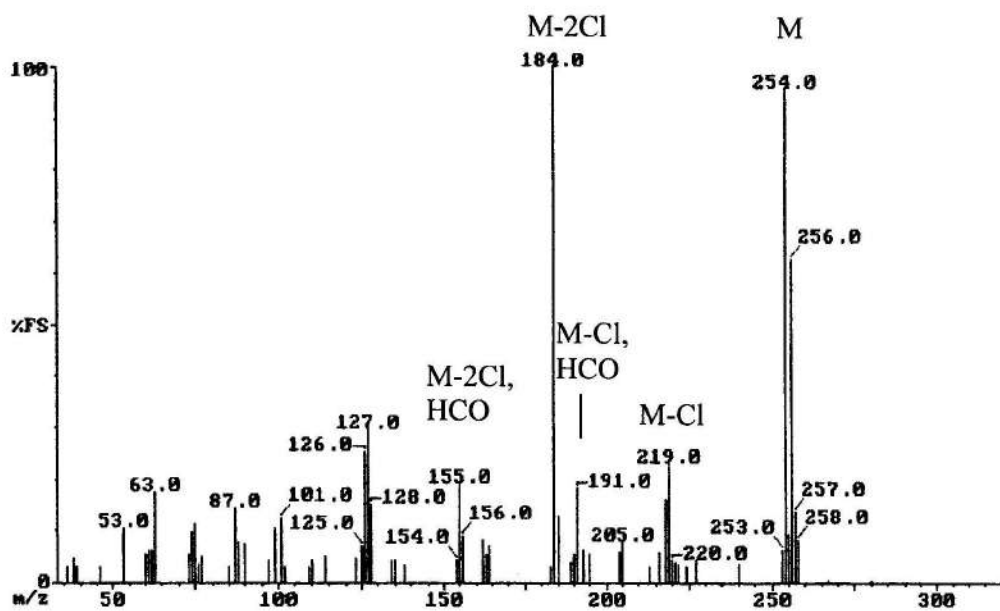


Рис. А.2.39. Масс-спектр дигидроксидихлорбифенила ($C_{12}H_6Cl_2(OH)_2$) С18.

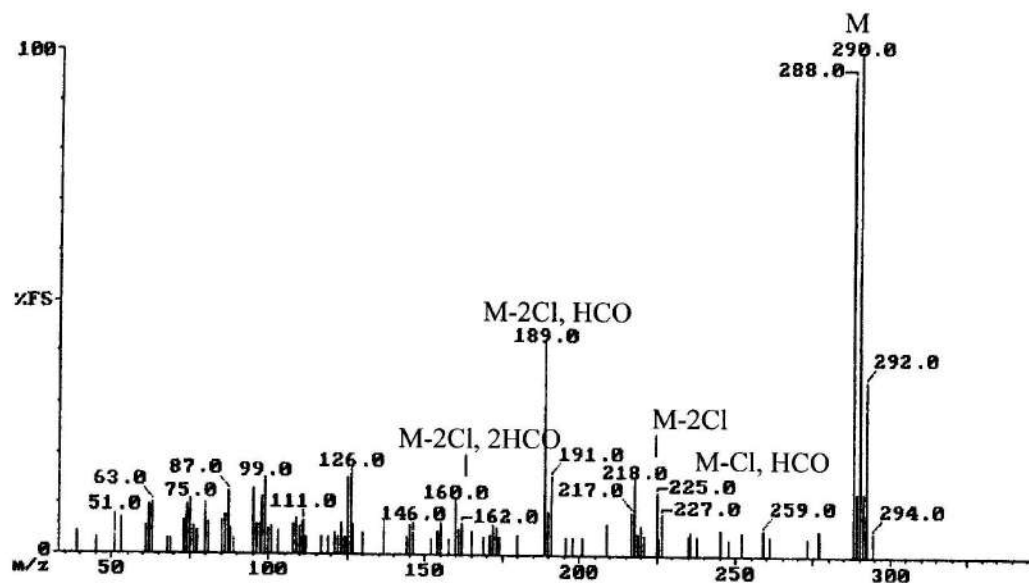


Рис. А.2.40. Масс-спектр дигидрокситрихлорбифенила ($C_{12}H_5Cl_3(OH)_2$) С18.

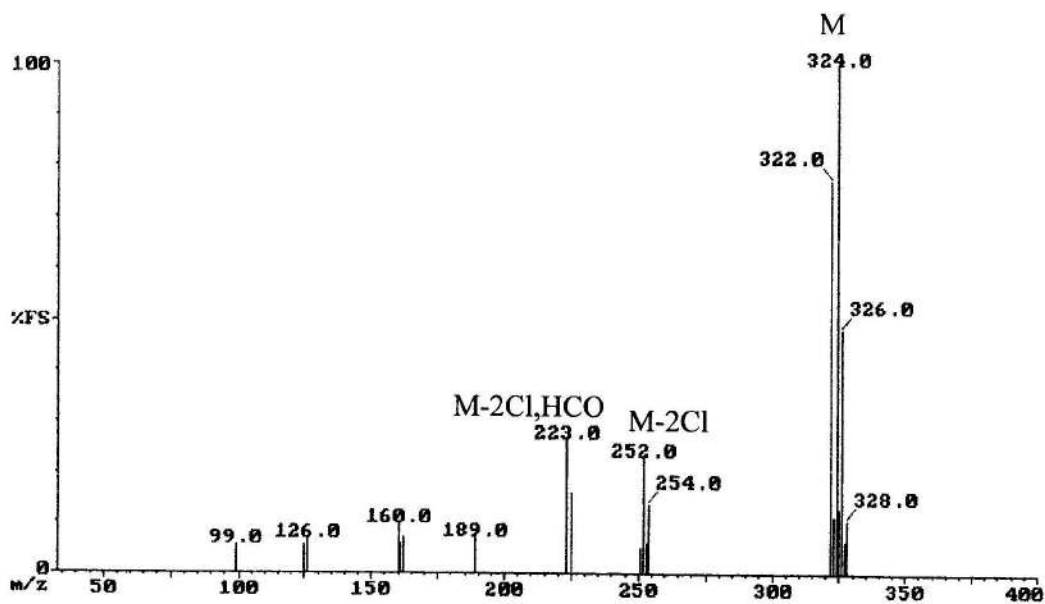


Рис. А.2.41. Масс-спектр дигидрокситетрахлорбифенила ($C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$) С18.

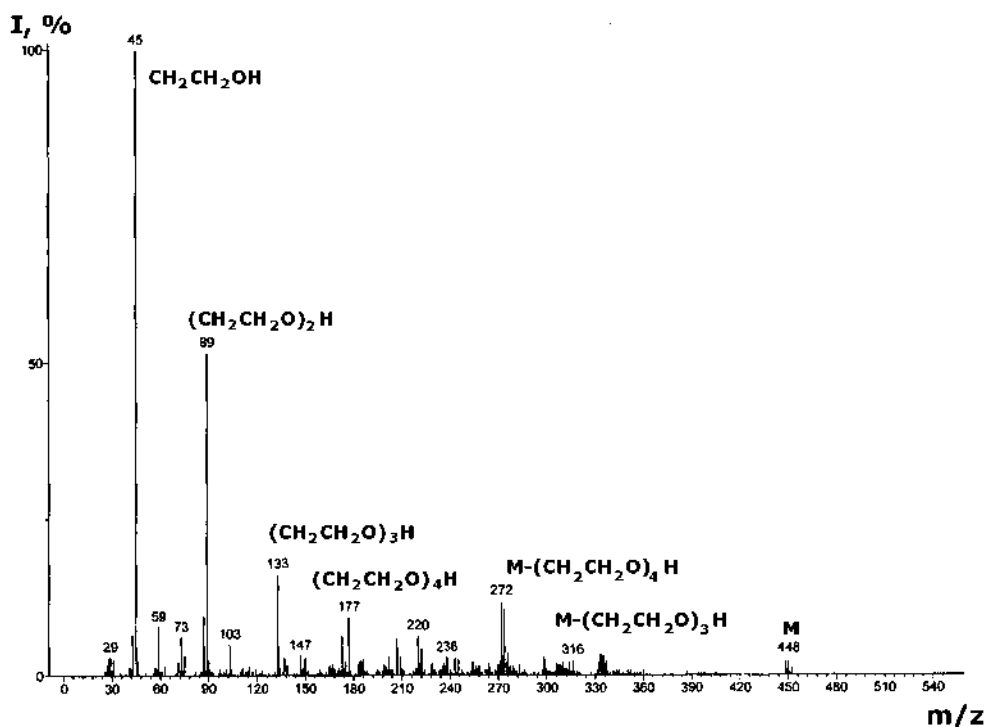


Рис. А.2.42. Масс-спектр продукта C19 из ПЭГ-4 ((полиэтиленгликолюкси)трихлорбифенил).

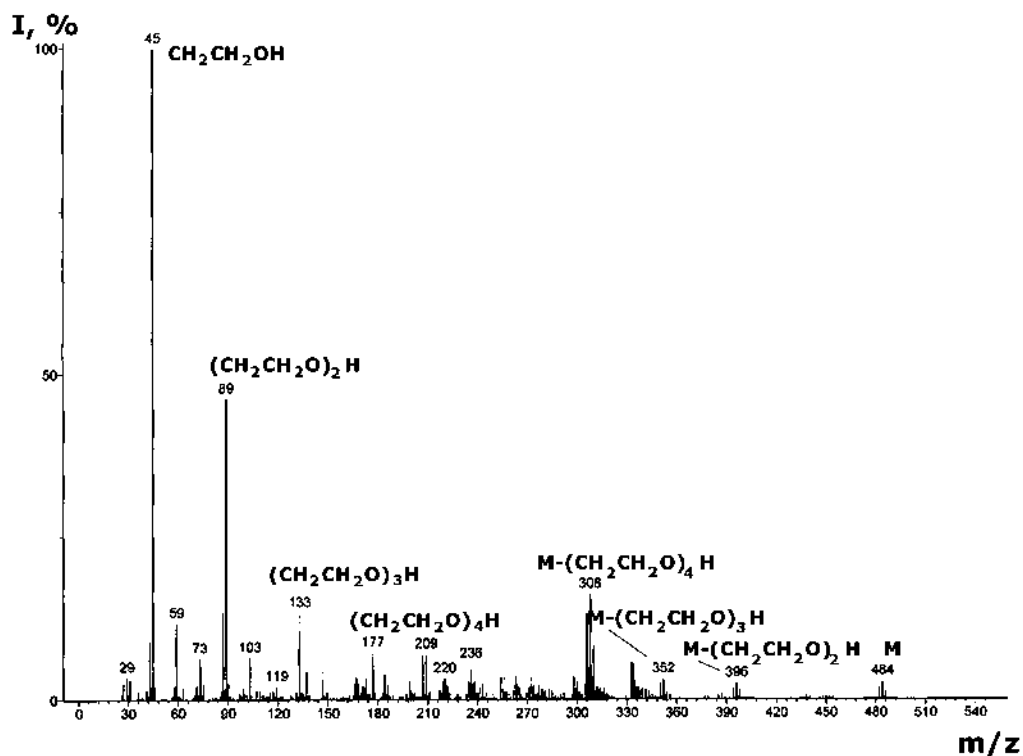


Рис. А.2.43. Масс-спектр продукта C19 из ПЭГ-4 ((полиэтиленгликолюкси)тетрахлорбифенил).

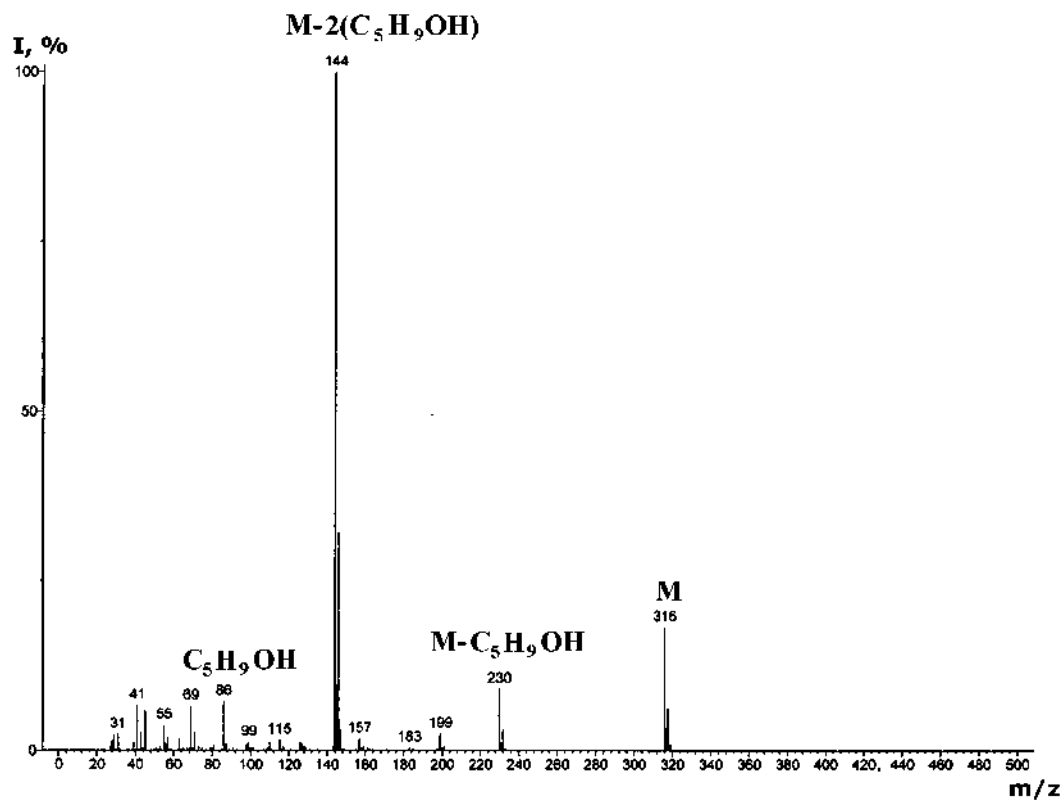


Рис. А.2.44. Масс-спектр соединений C22.

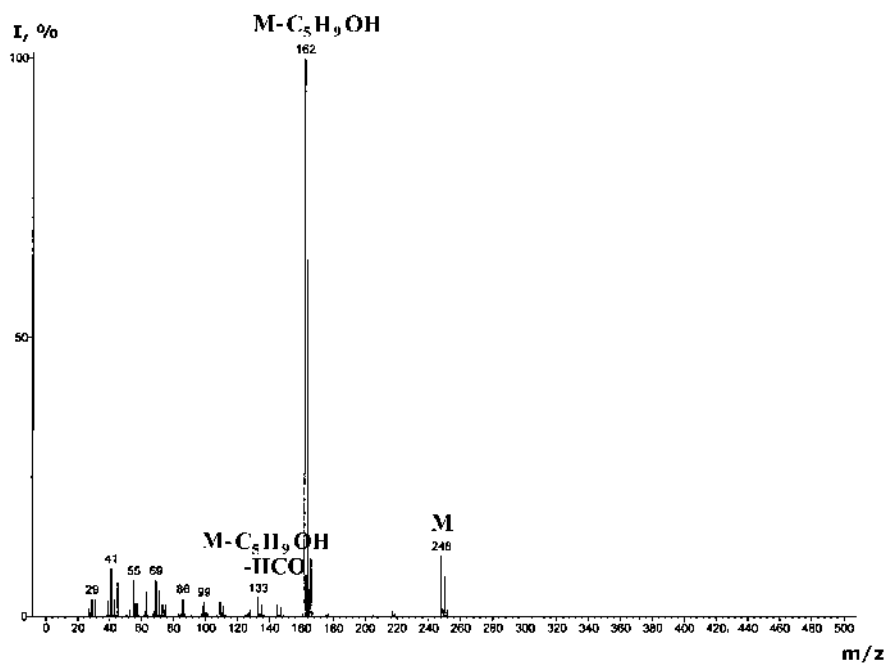


Рис. А.2.45. Масс-спектр соединений C23.

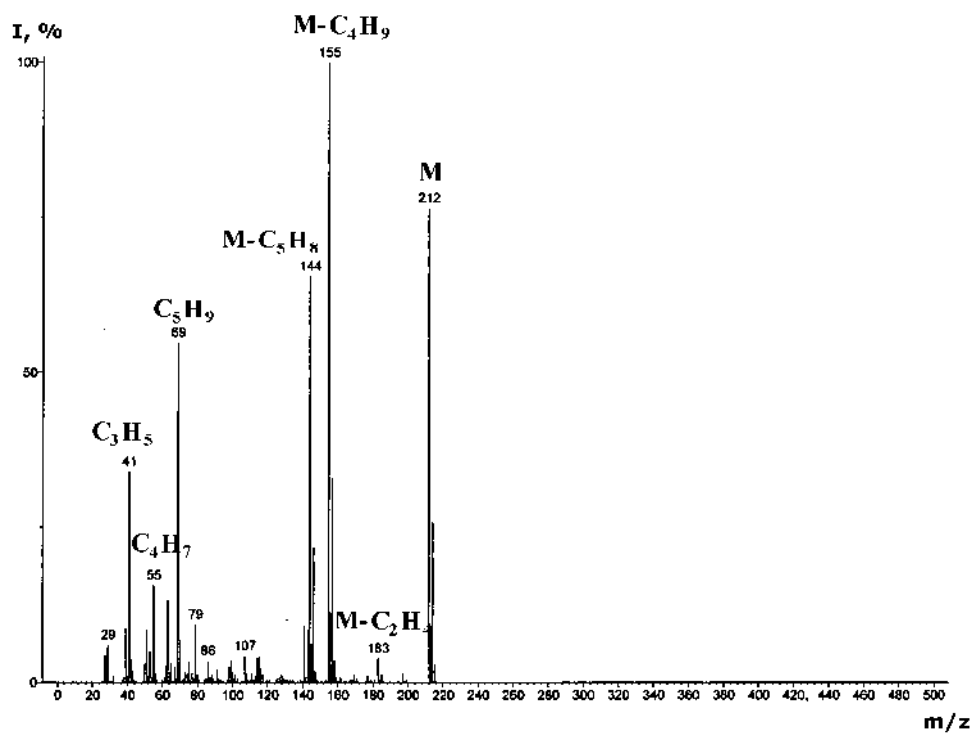


Рис. А.2.46. Масс-спектр соединений C24.

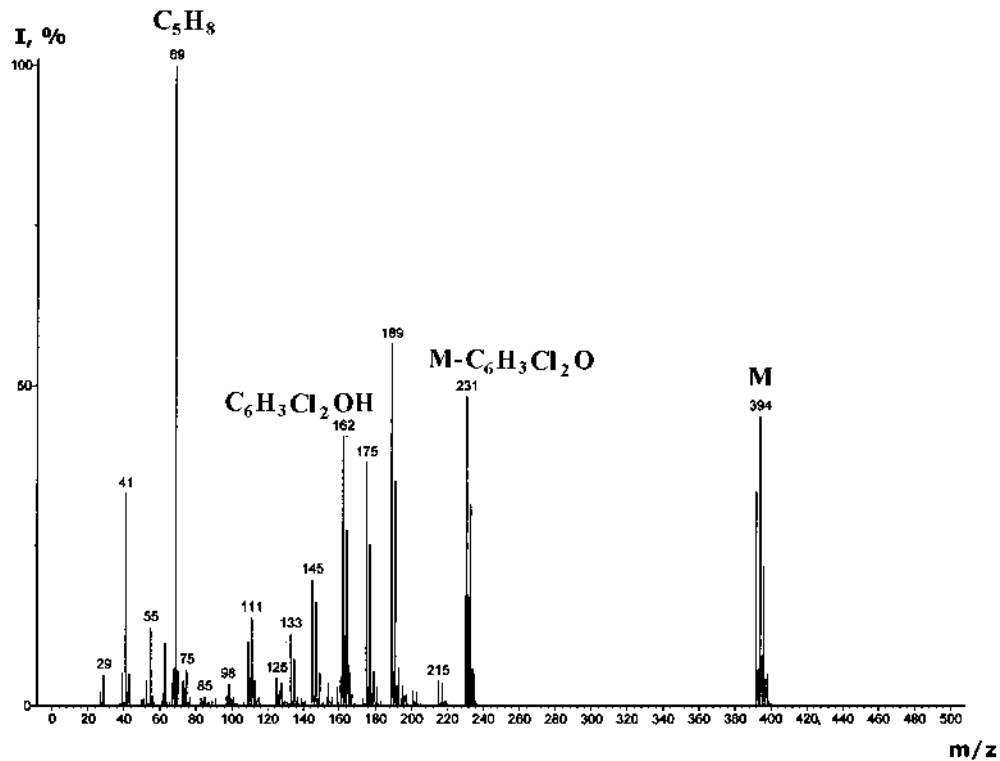


Рис. А.2.47. Масс-спектр соединений C25.

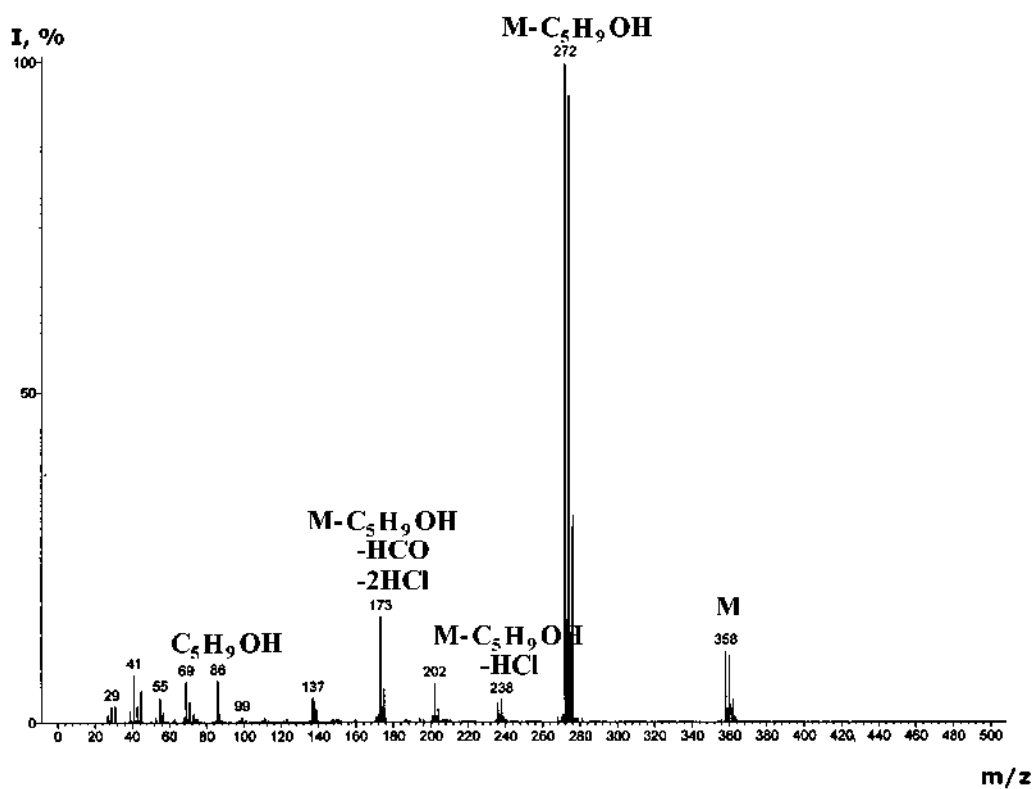


Рис. А.2.48. Масс-спектр соединений С33.

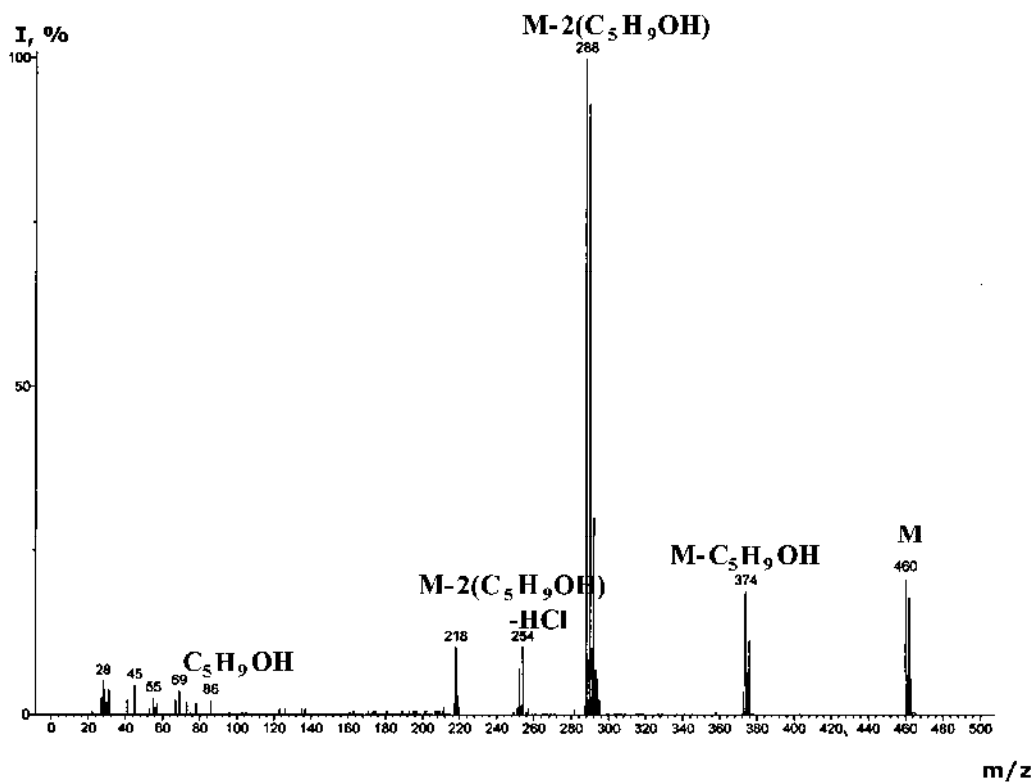


Рис. А.2.49. Масс-спектр соединений С34.

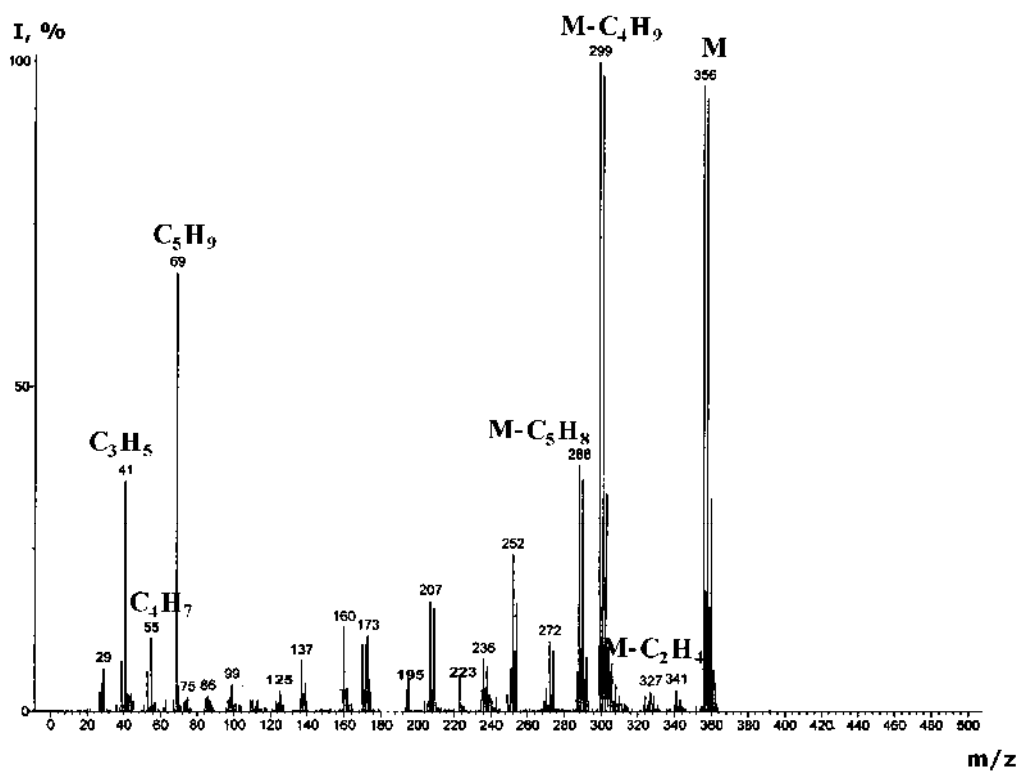


Рис. А.2.50. Масс-спектр соединений C35.

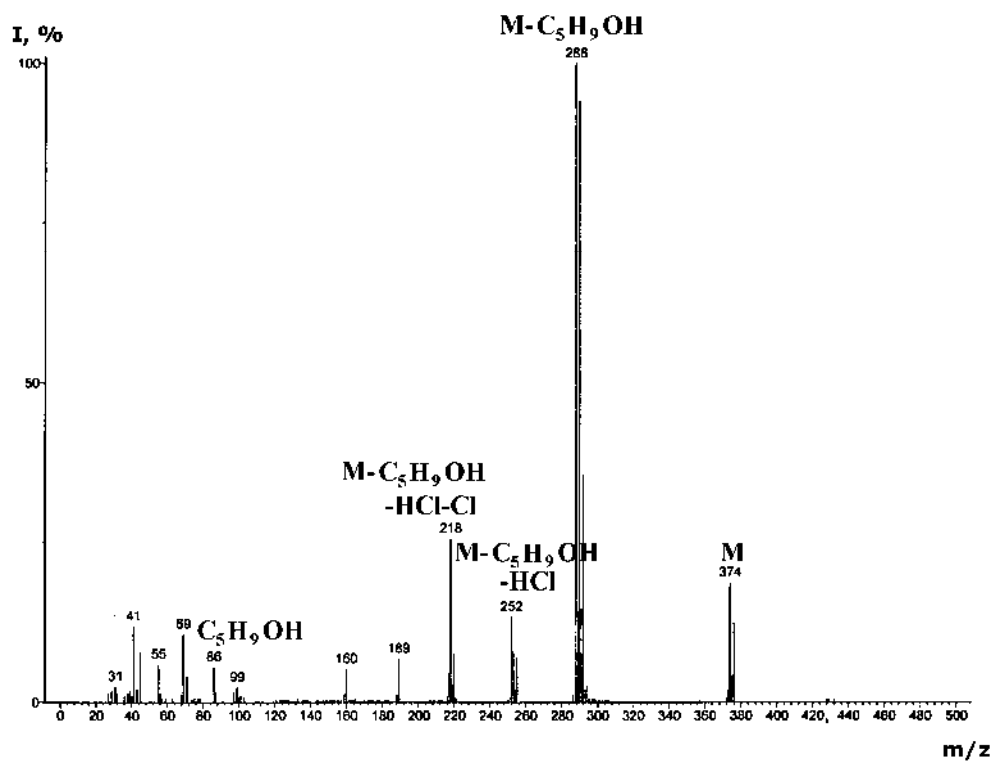


Рис. А.2.51. Масс-спектр соединений C38.

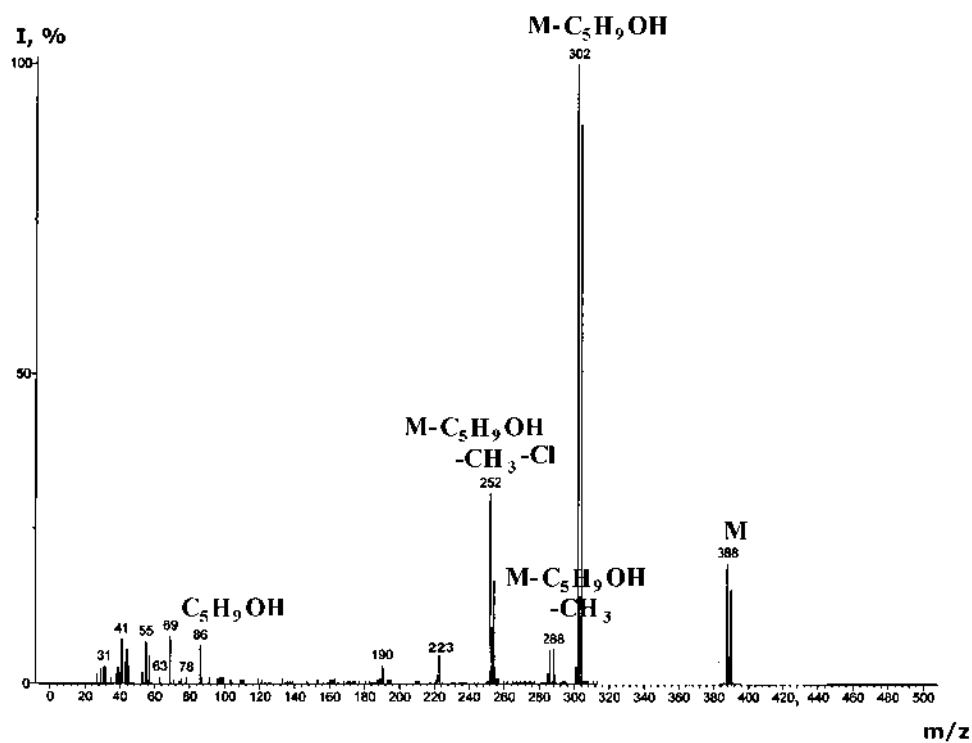


Рис. А.2.52. Масс-спектр соединений C39.

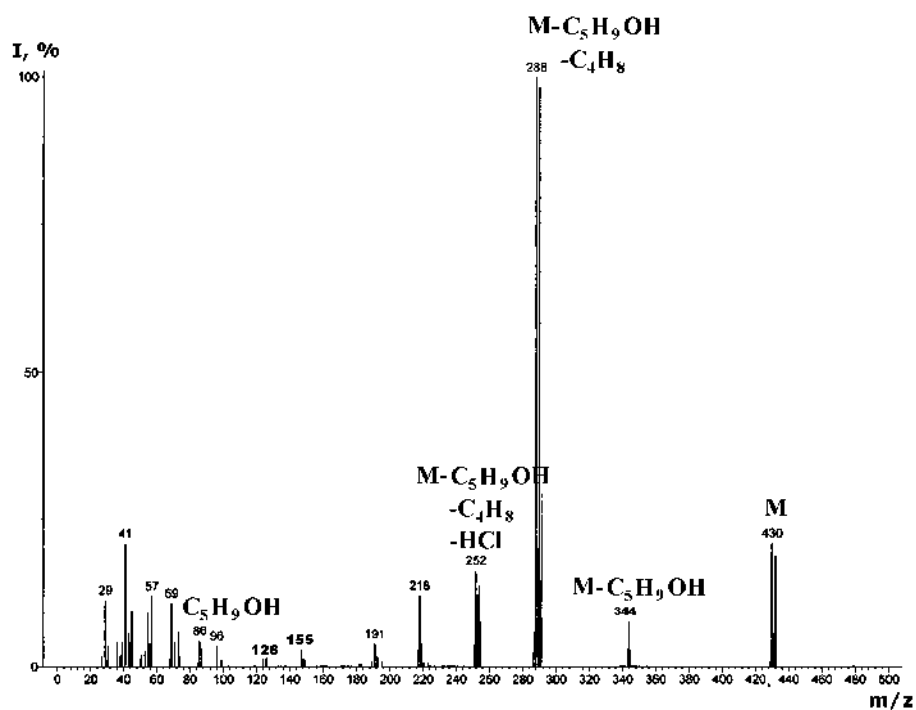


Рис. А.2.53. Масс-спектр соединений C40.

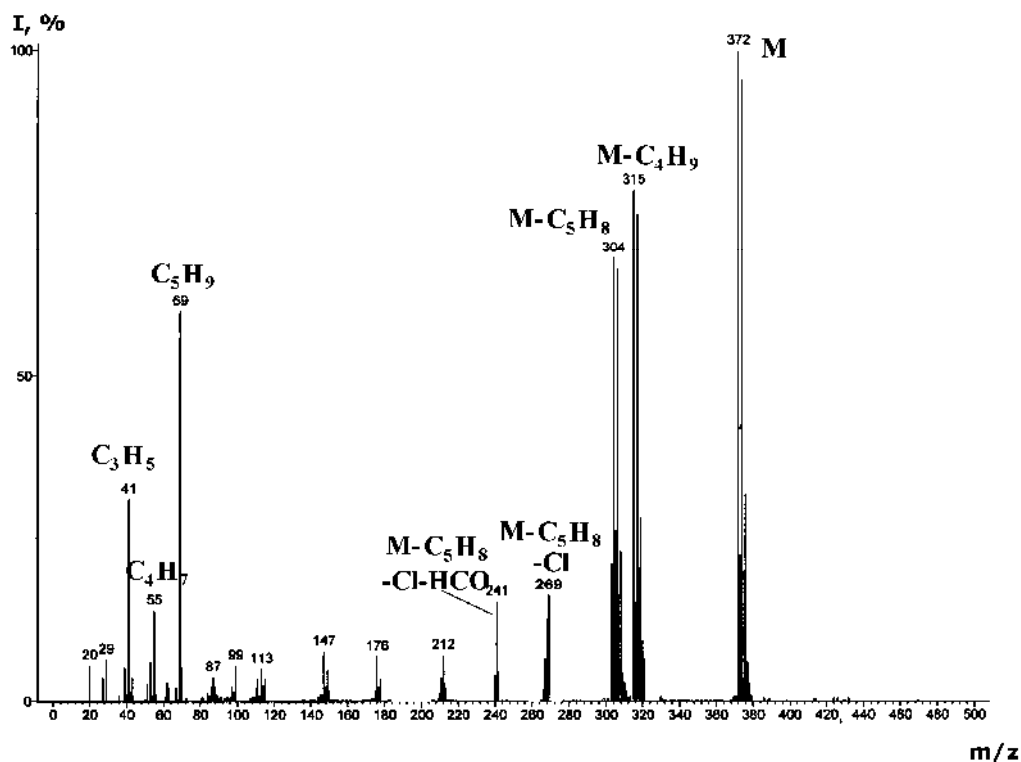


Рис. А.2.54. Масс-спектр соединений C41.

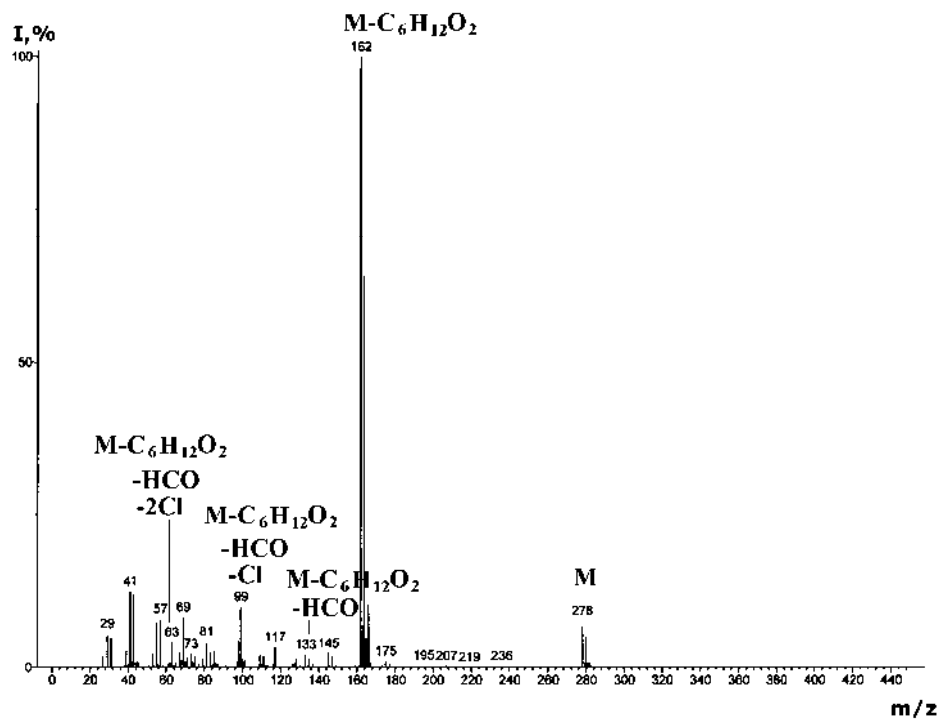


Рис. А.2.55. Масс-спектр соединений C46.

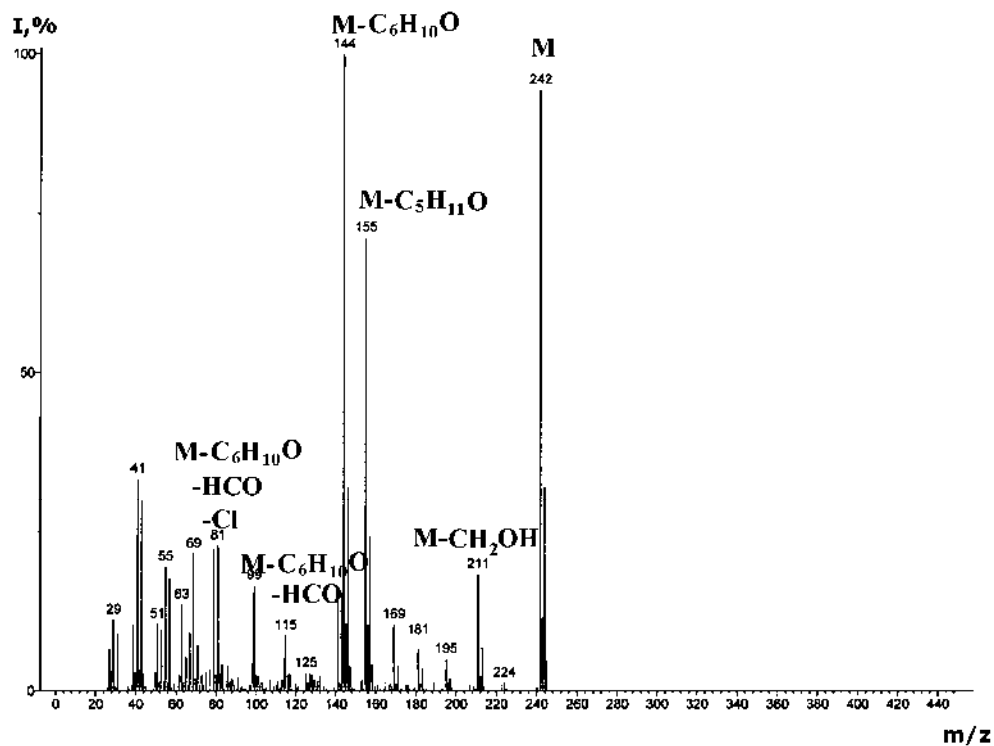


Рис. А.2.56. Масс-спектр соединений C47.

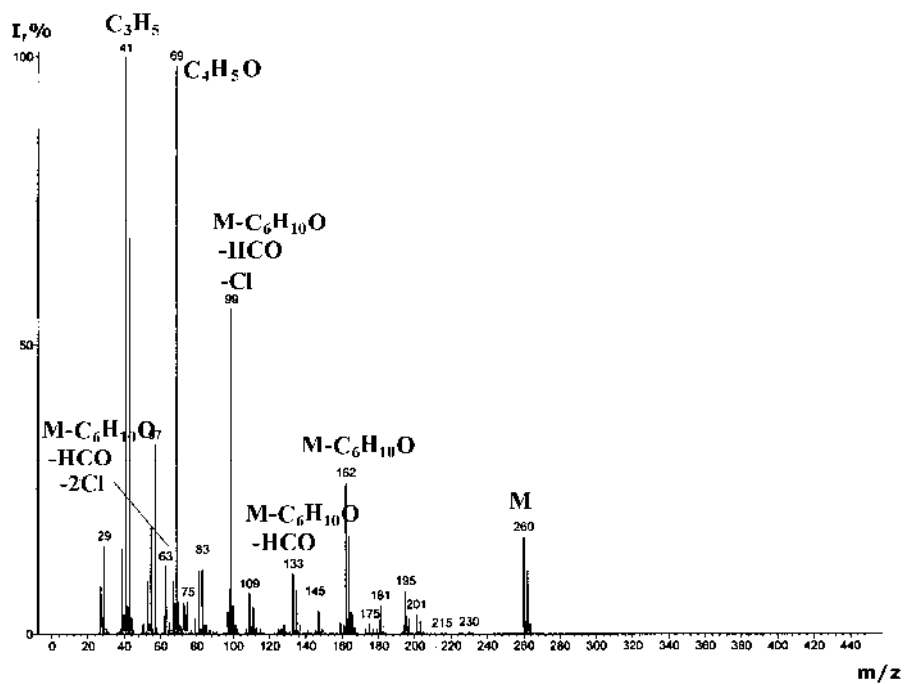


Рис. А.2.57. Масс-спектр соединений C48.

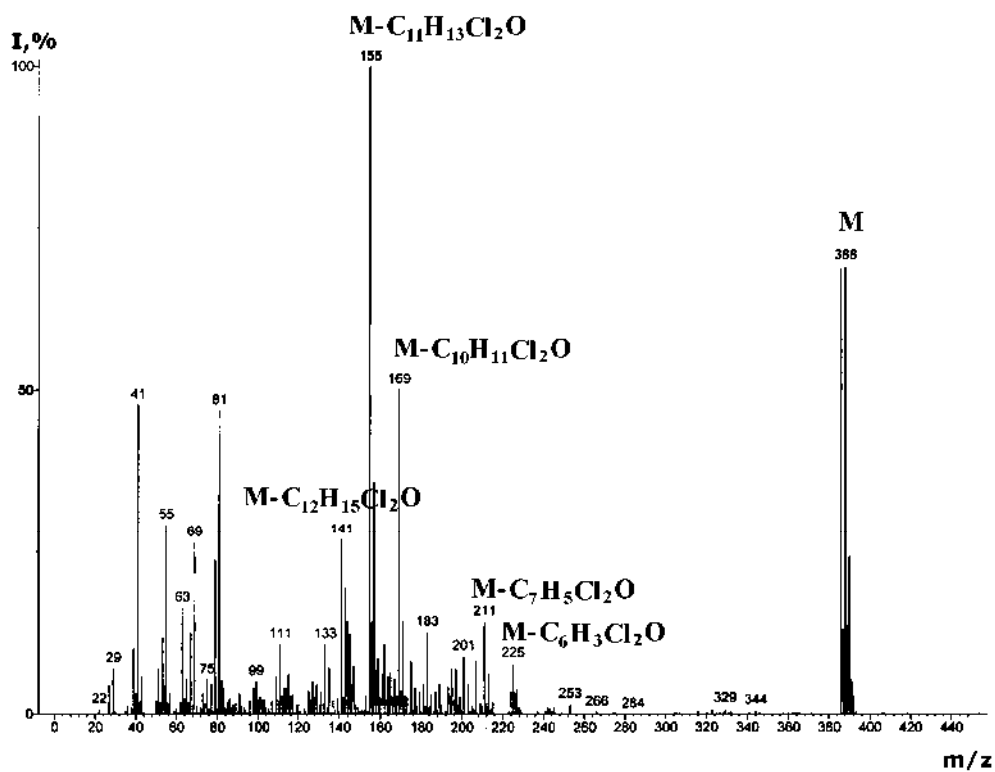


Рис. А.2.58. Масс-спектр соединений C49.

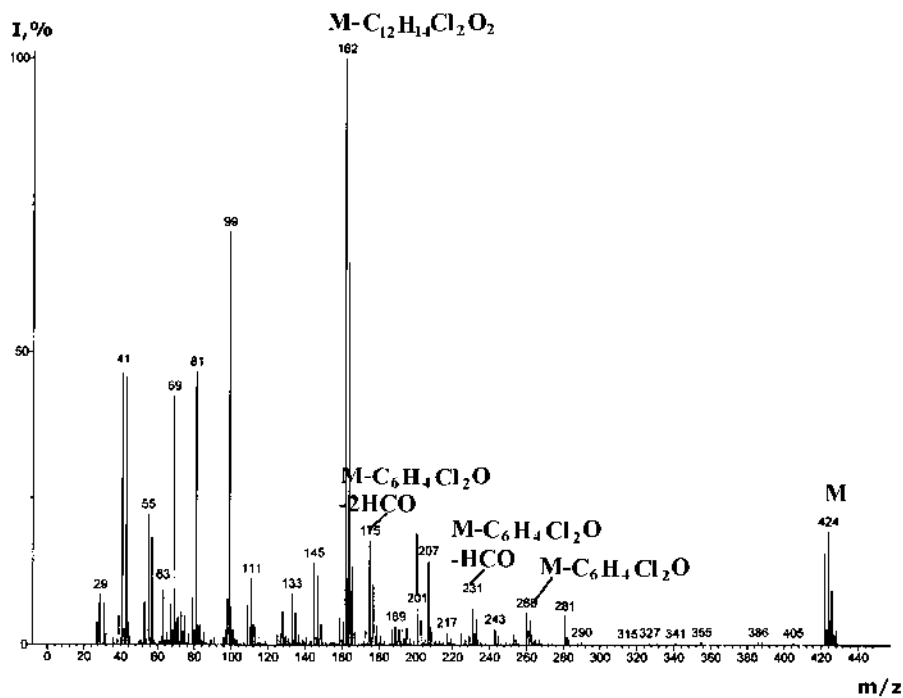


Рис. А.2.59. Масс-спектр соединений C50.

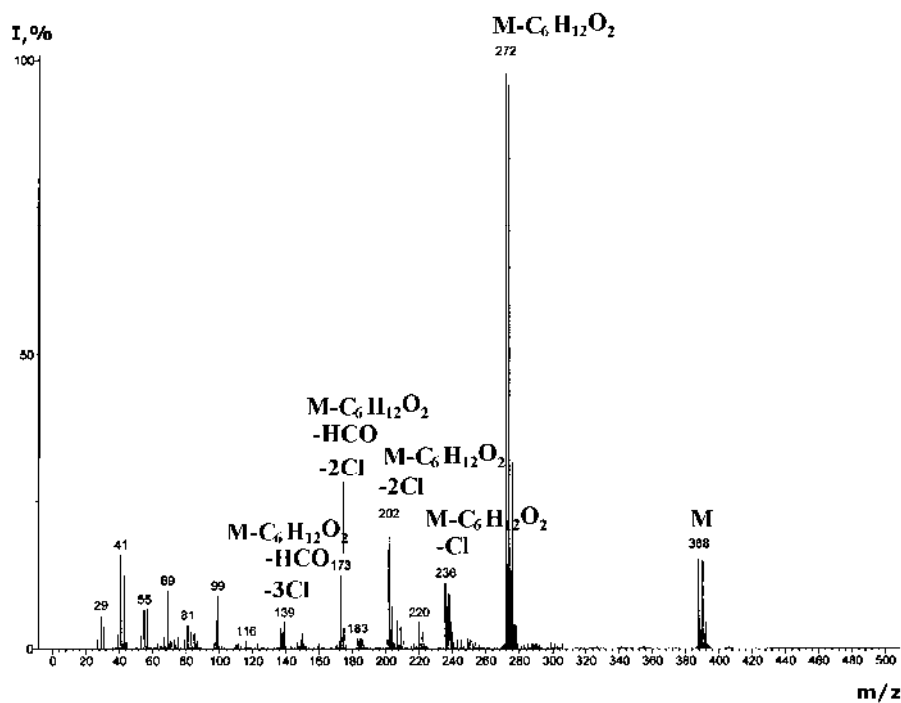


Рис. А.2.60. Масс-спектр соединений **C52** (кол-во атомов хлора равно 3).

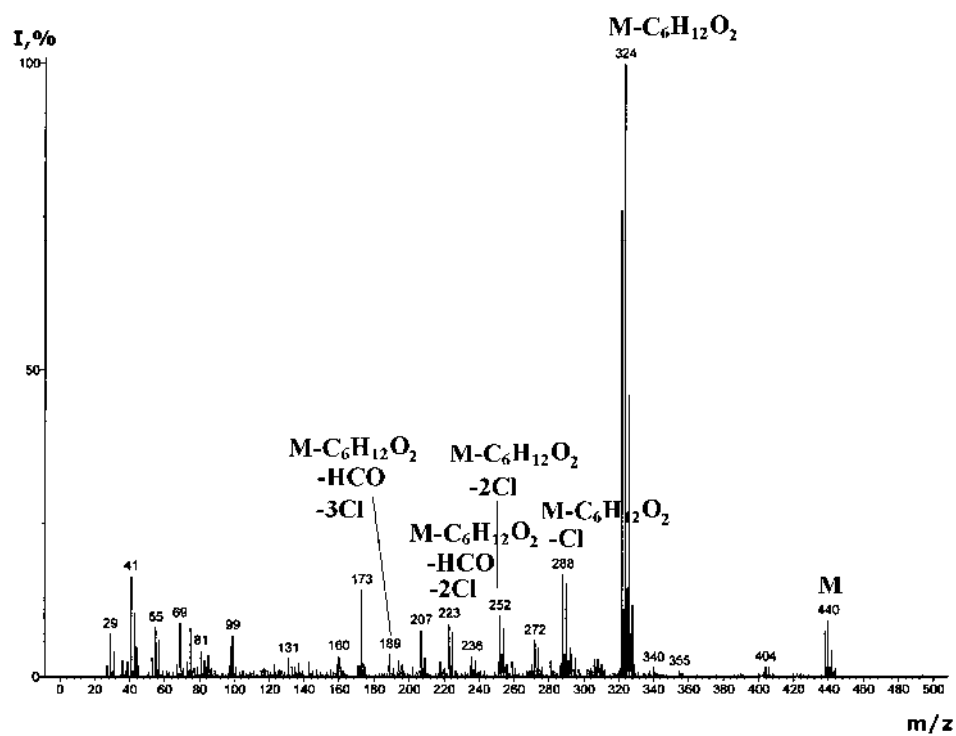


Рис. А.2.61. Масс-спектр соединений **C53** (кол-во атомов хлора равно 4).

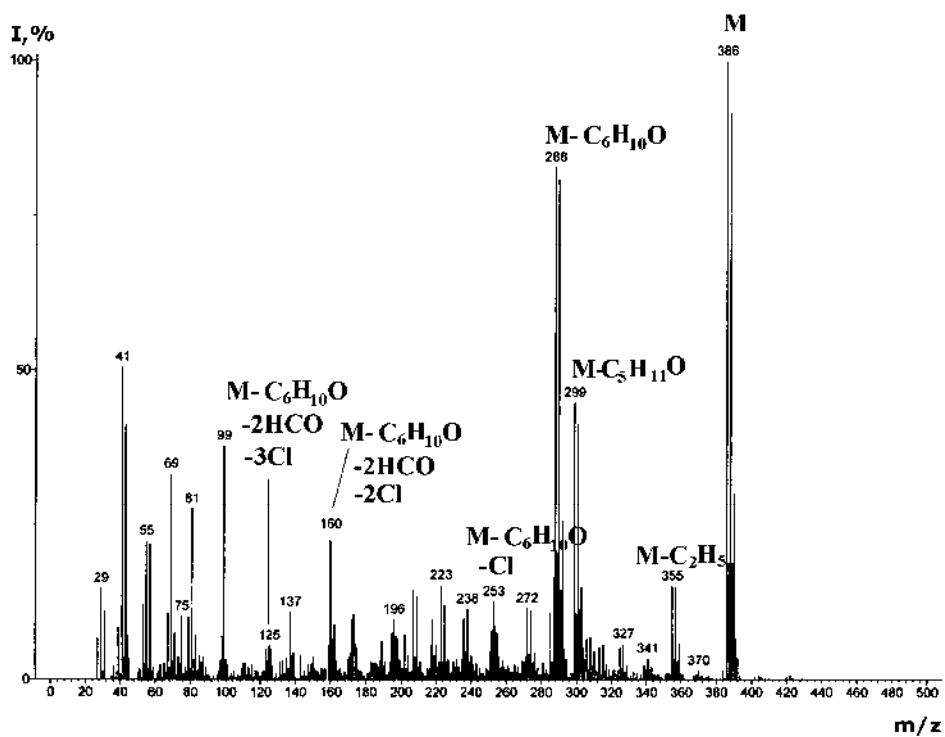


Рис. А.2.62. Масс-спектр соединений C55 (кол-во атомов хлора равно 3).

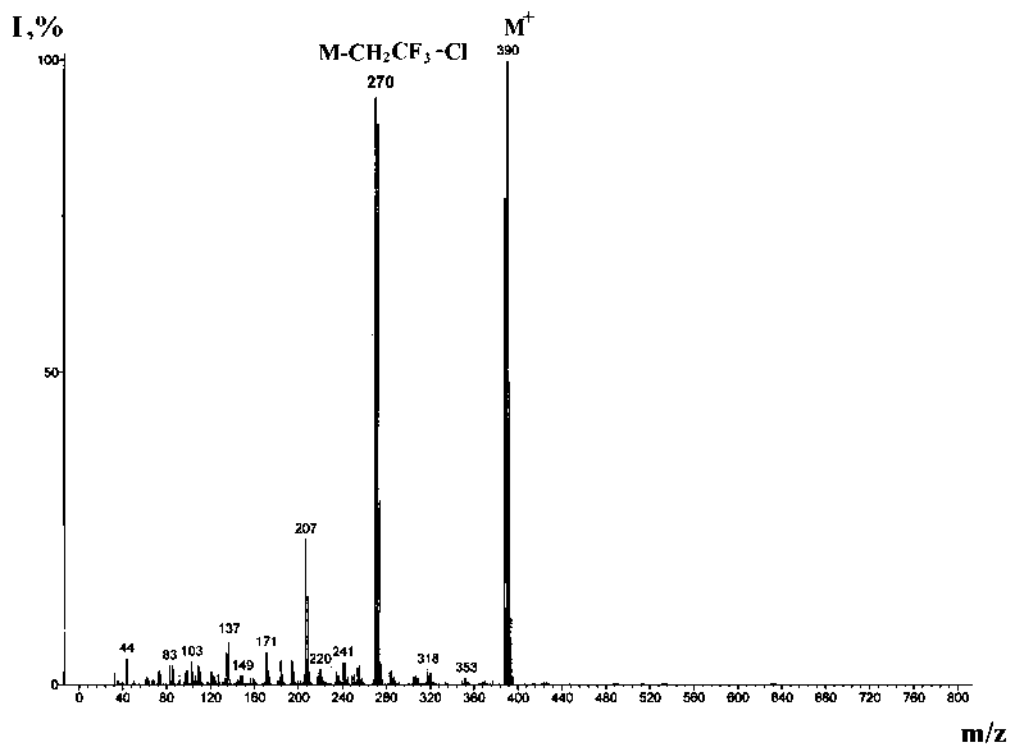


Рис. А.2.63. Масс-спектр соединения C56 (количество атомов хлора равно 4).

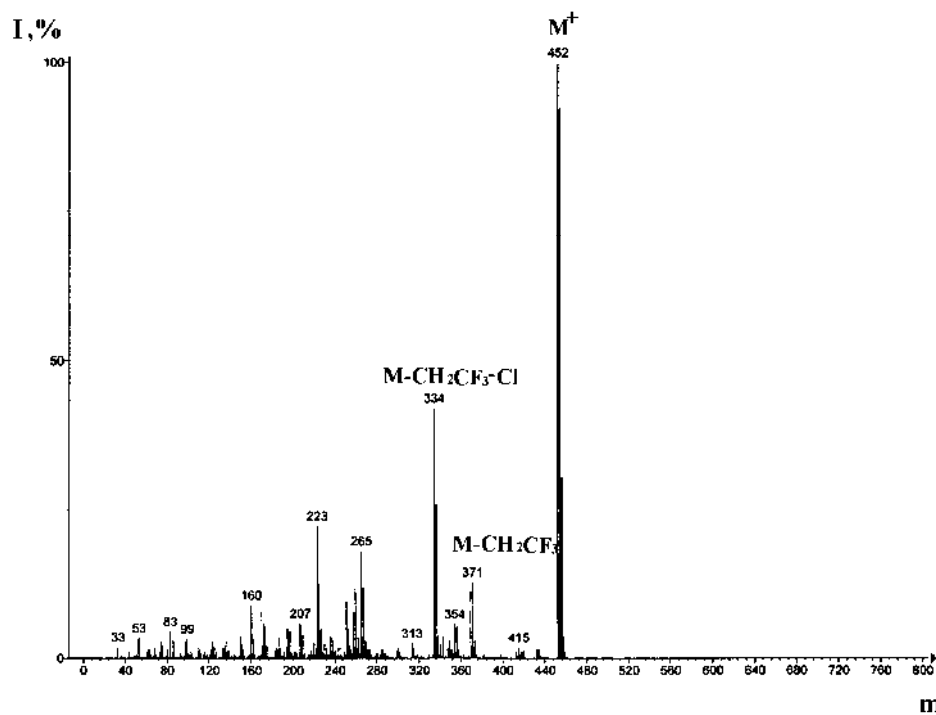


Рис. А.2.64. Масс-спектр соединения C57 (количество атомов хлора равно 3).

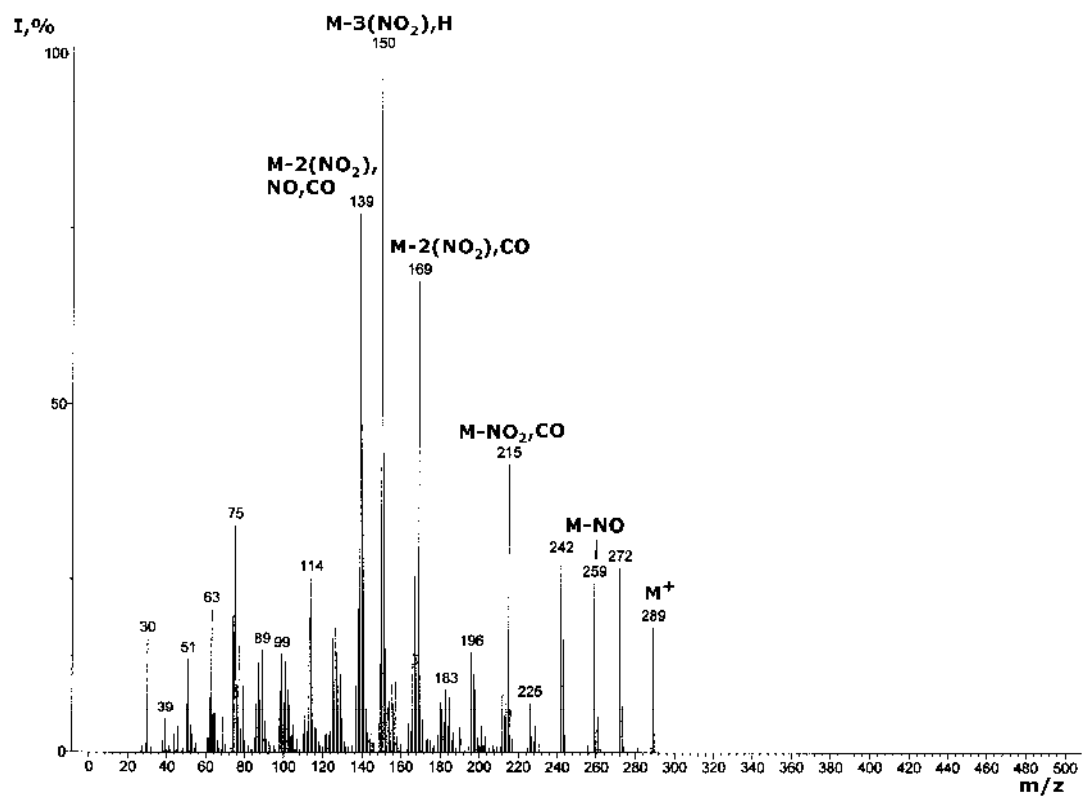


Рис. А.2.65. Масс-спектр соединения C59 (тринитропроизводные бифенила).

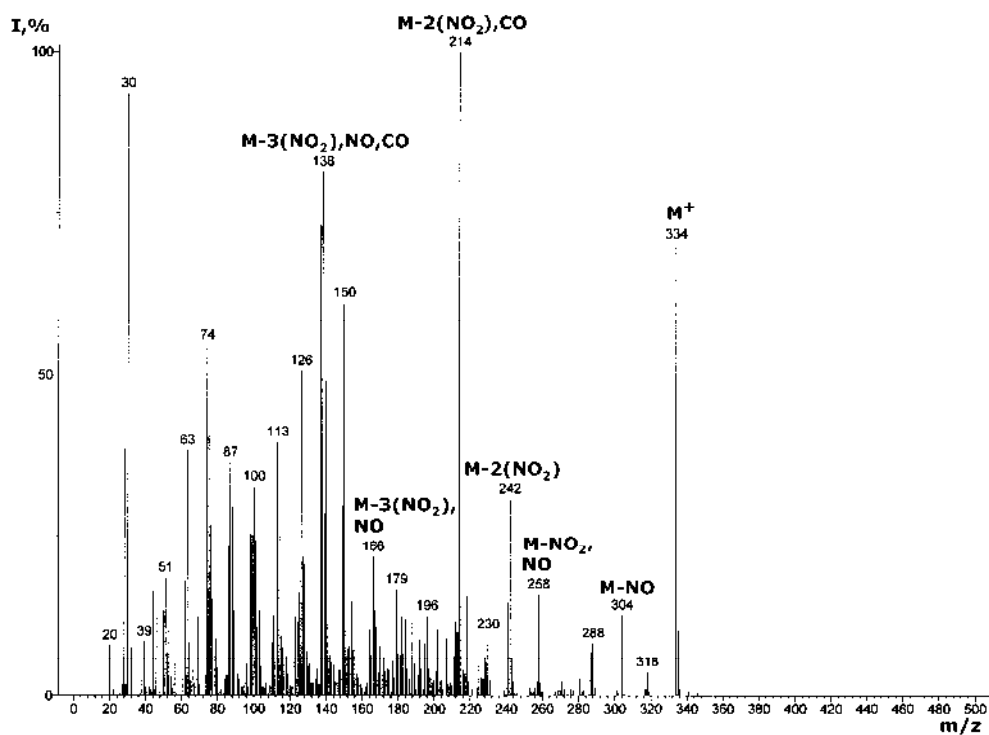


Рис. А.2.66. Масс-спектр соединения С60 (тетранитропроизводные бифенила).

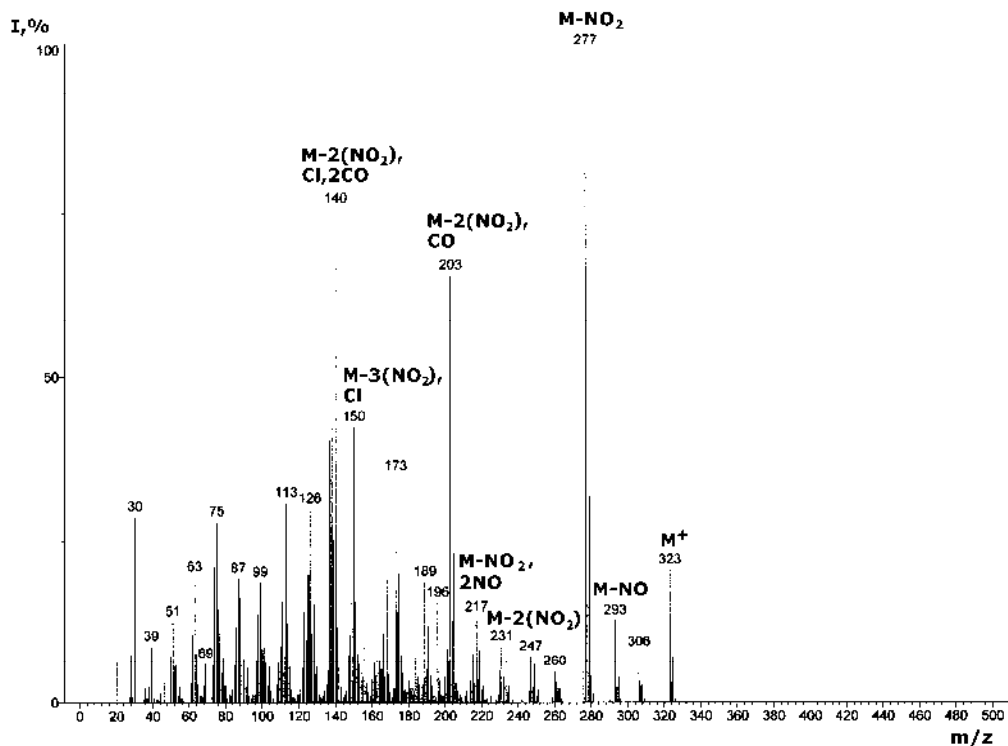


Рис. А.2.67. Масс-спектр соединения С62 (тринитропроизводные 3-хлорбифенила 61).

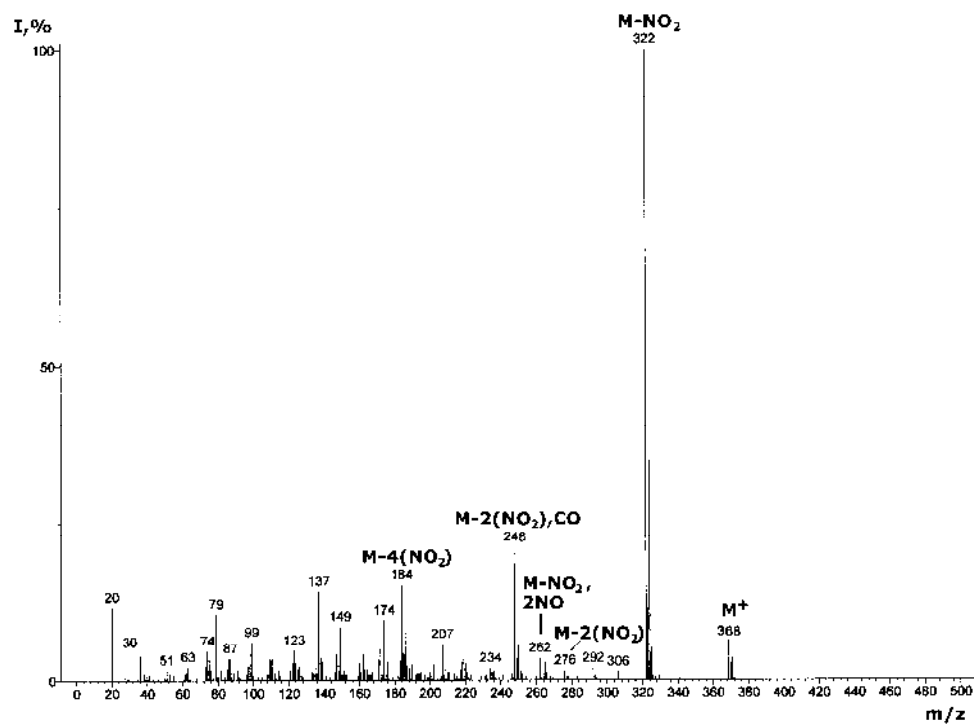


Рис. А.2.68. Масс-спектр соединения С63 (тетранитропроизводные 3-хлорбифенила 61).

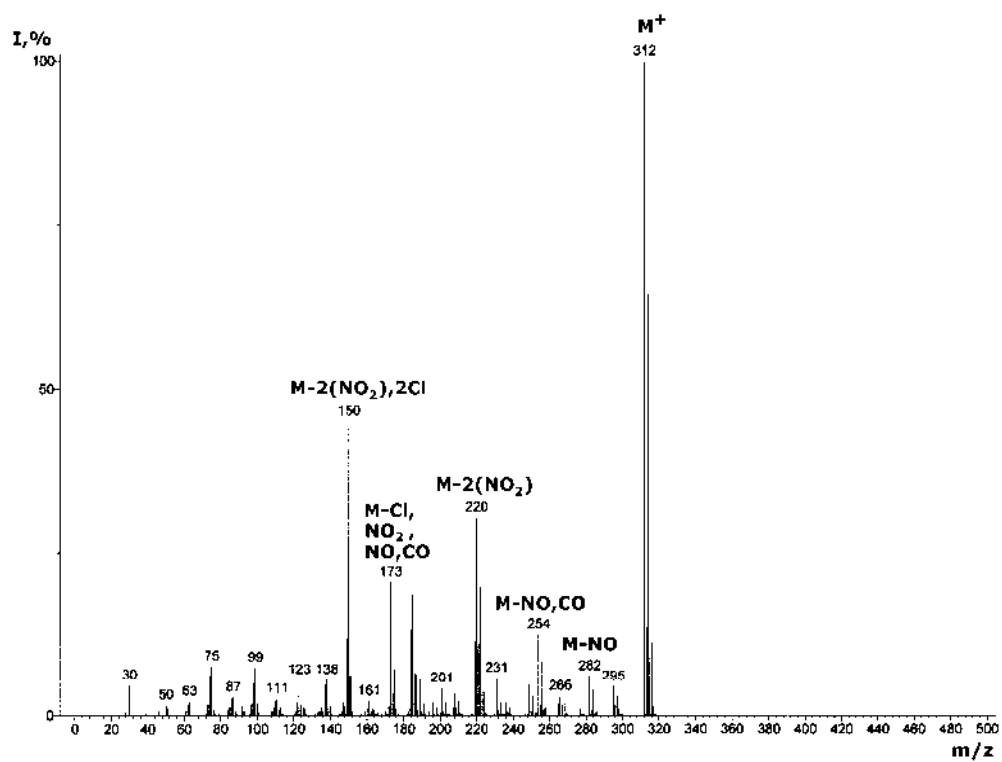


Рис. А.2.69. Масс-спектр соединения С65 (динитропроизводные дихлорбифенилов С64).

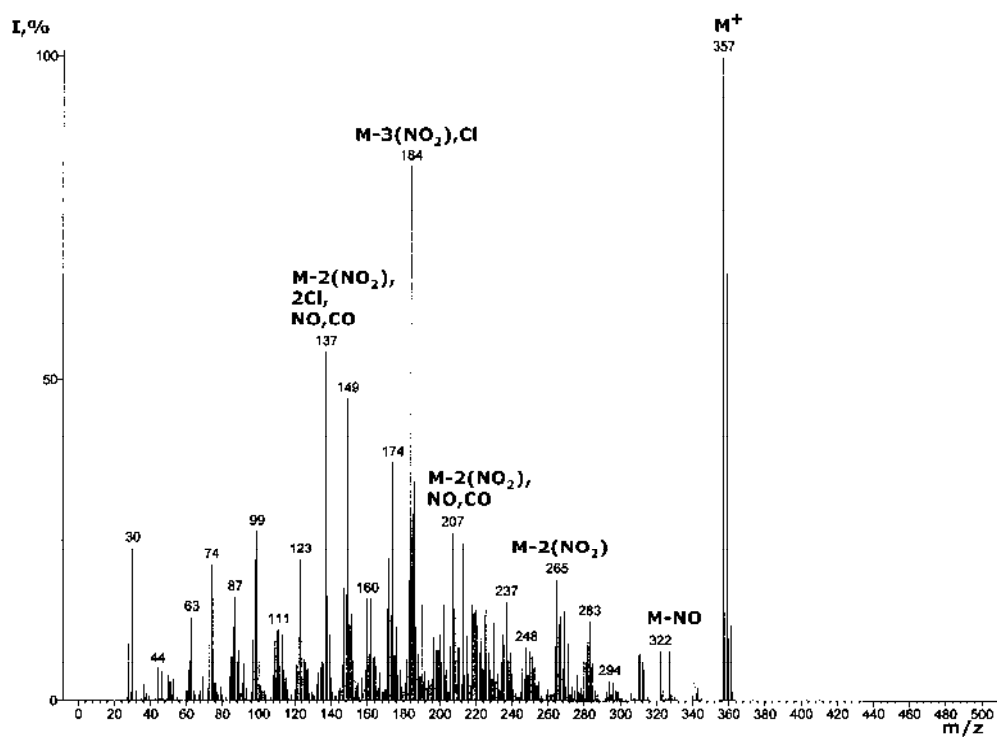


Рис. А.2.70. Масс-спектр соединения С66 (тринитропроизводные дихлорбифенилов С64).

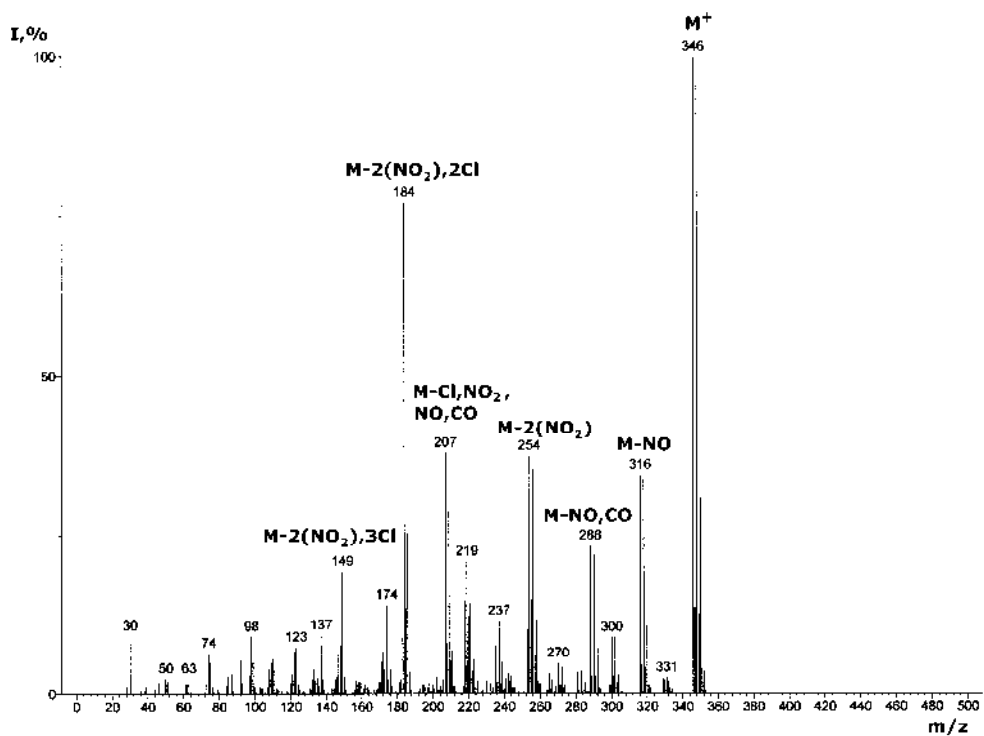


Рис. А.2.71. Масс-спектр соединения С71 (динитропроизводные трихлорбифенила 70).

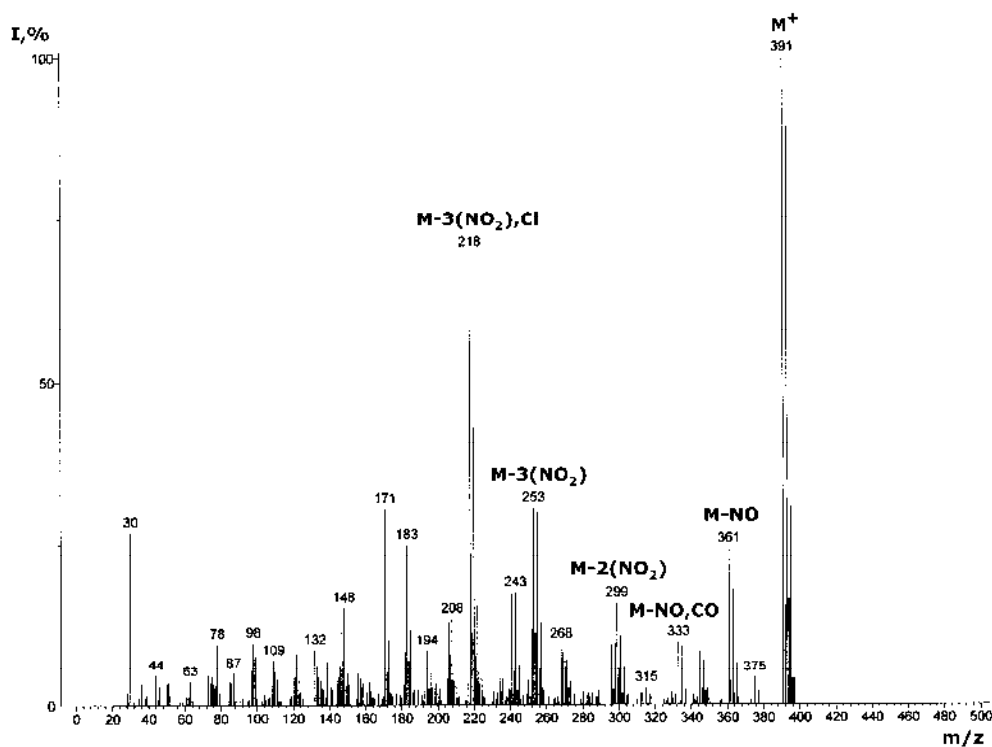


Рис. А.2.72. Масс-спектр соединения C72 (тринитропроизводные трихлорбифенила 70).

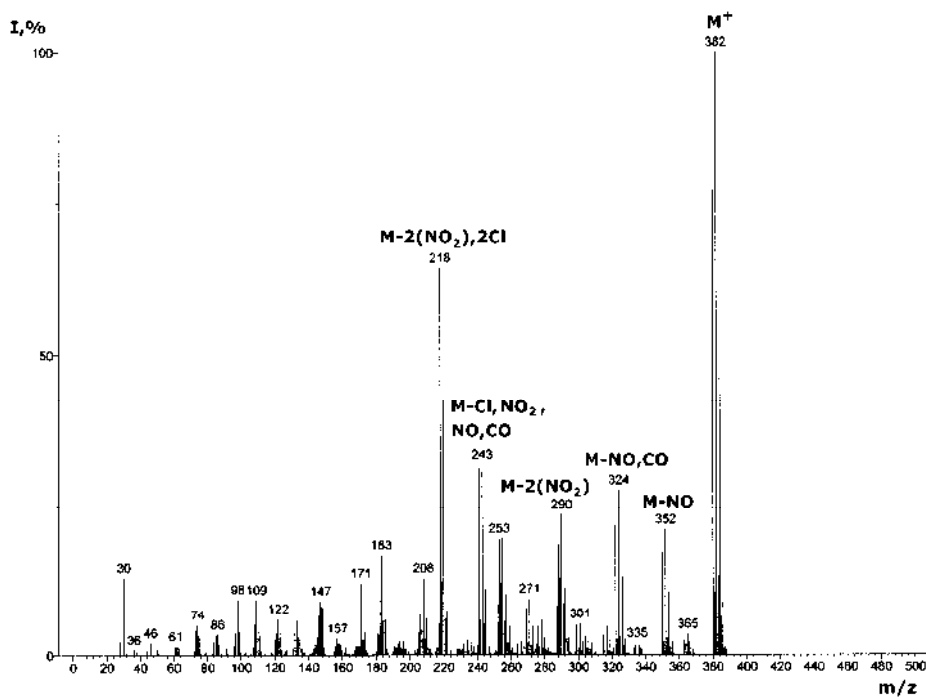


Рис. А.2.73. Масс-спектр соединения C77 (динитропроизводные тетрахлорбифенилов C76).

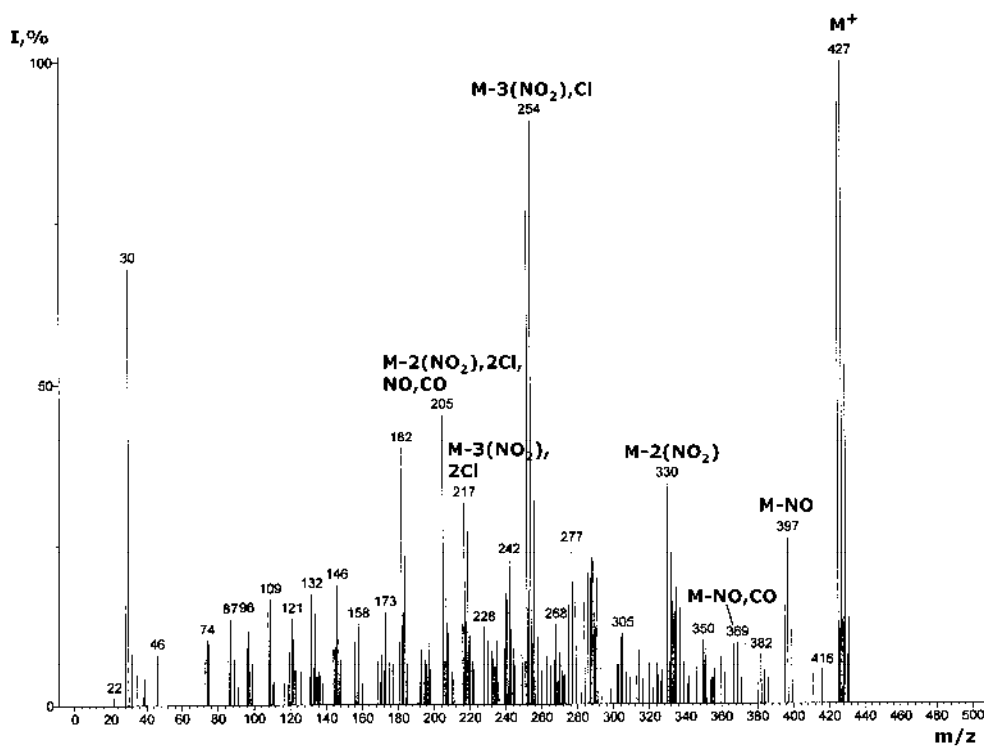


Рис. А.2.74. Масс-спектр соединения С78 (тринитропроизводные тетрахлорбифенилов С76).

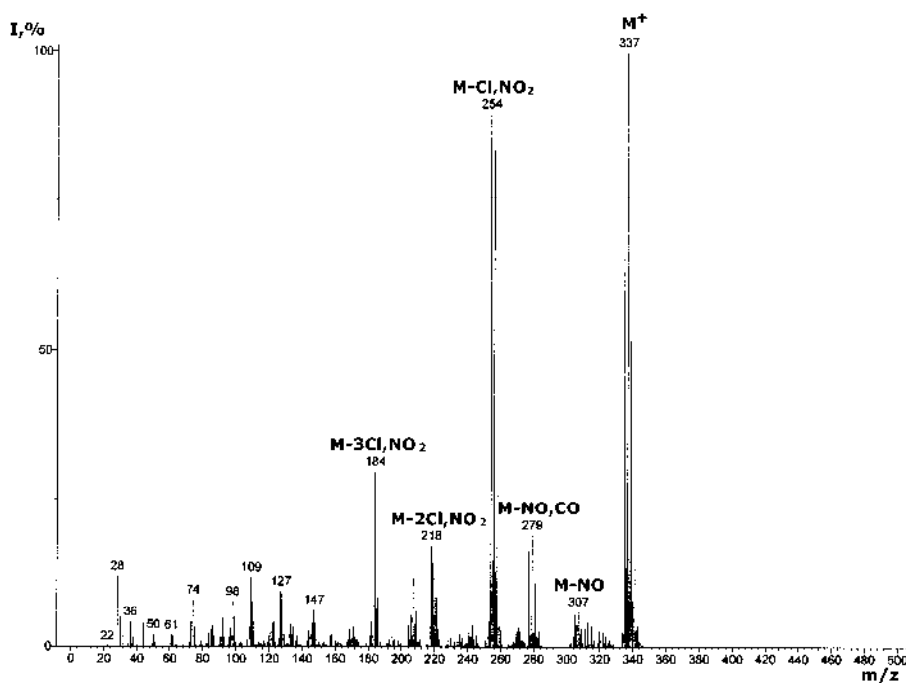


Рис. А.2.75. Масс-спектр соединения С80 (нитропроизводные тетрахлорбифенилов из смеси С79).

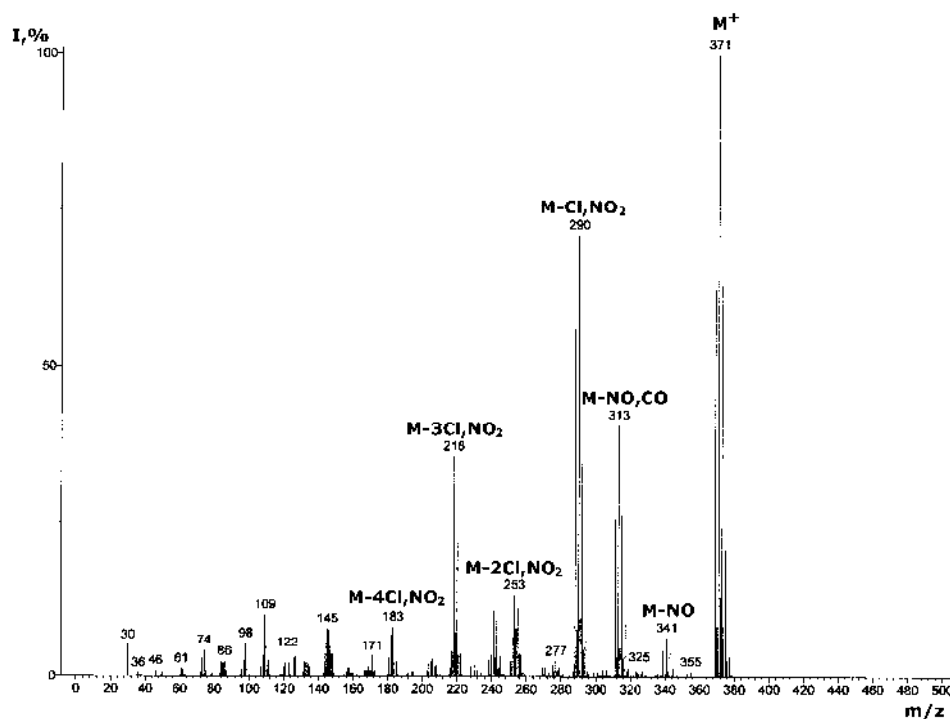


Рис. А.2.76. Масс-спектр соединения С80 (нитропроизводные пентахлорбифенилов из смеси С79).

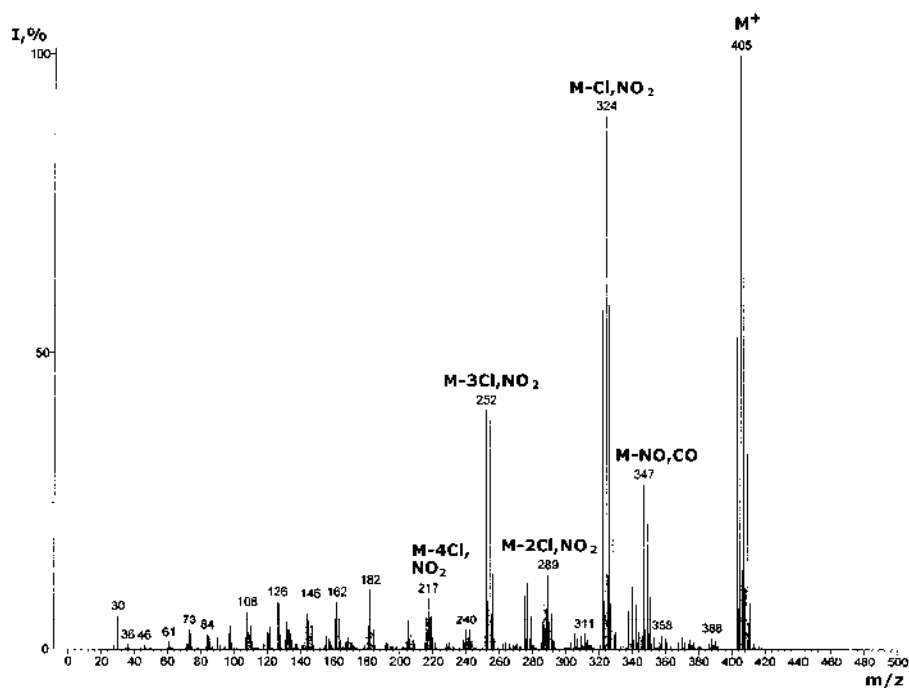


Рис. А.2.77. Масс-спектр соединения С80 (нитропроизводные гексахлорбифенилов из смеси С79).

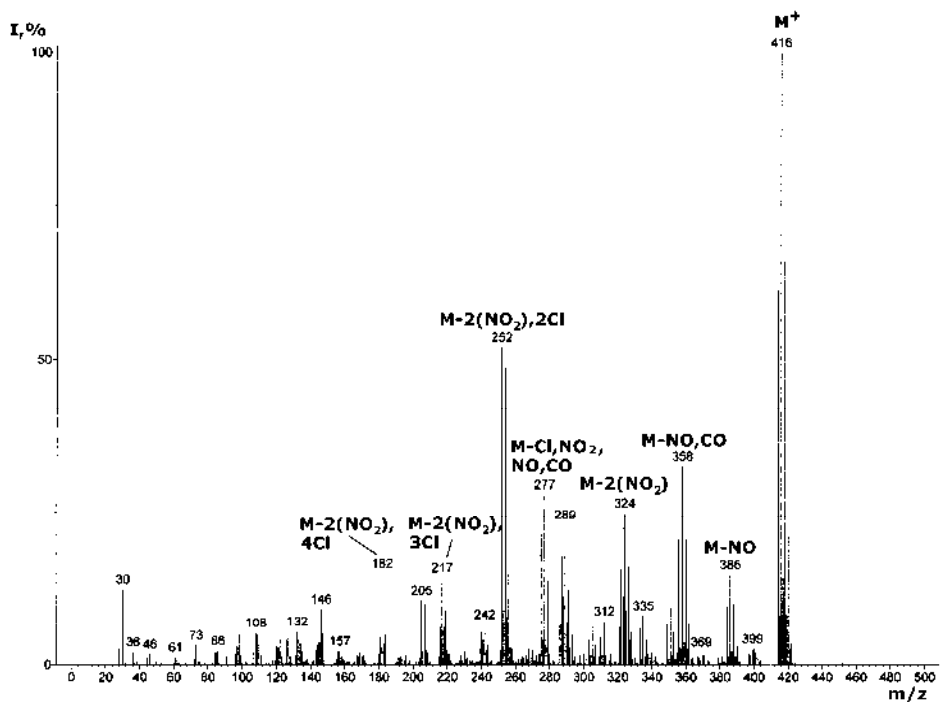


Рис. А.2.78. Масс-спектр соединения С81 (динитропроизводные пентахлорбифенилов из смеси С79).

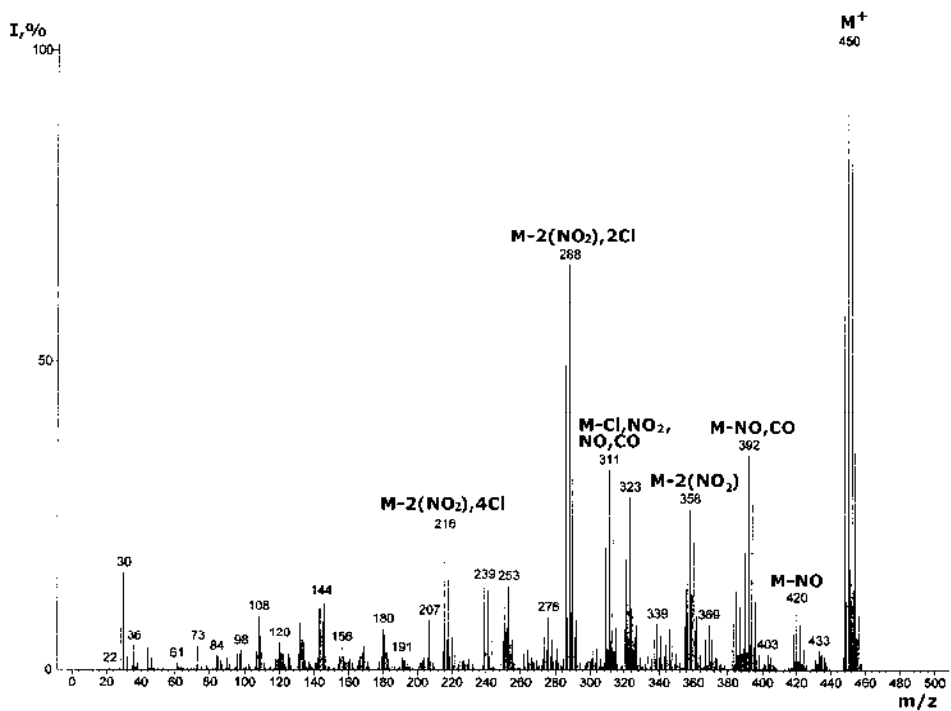


Рис. А.2.79. Масс-спектр соединения С81 (динитропроизводные гексахлорбифенилов из смеси С79).

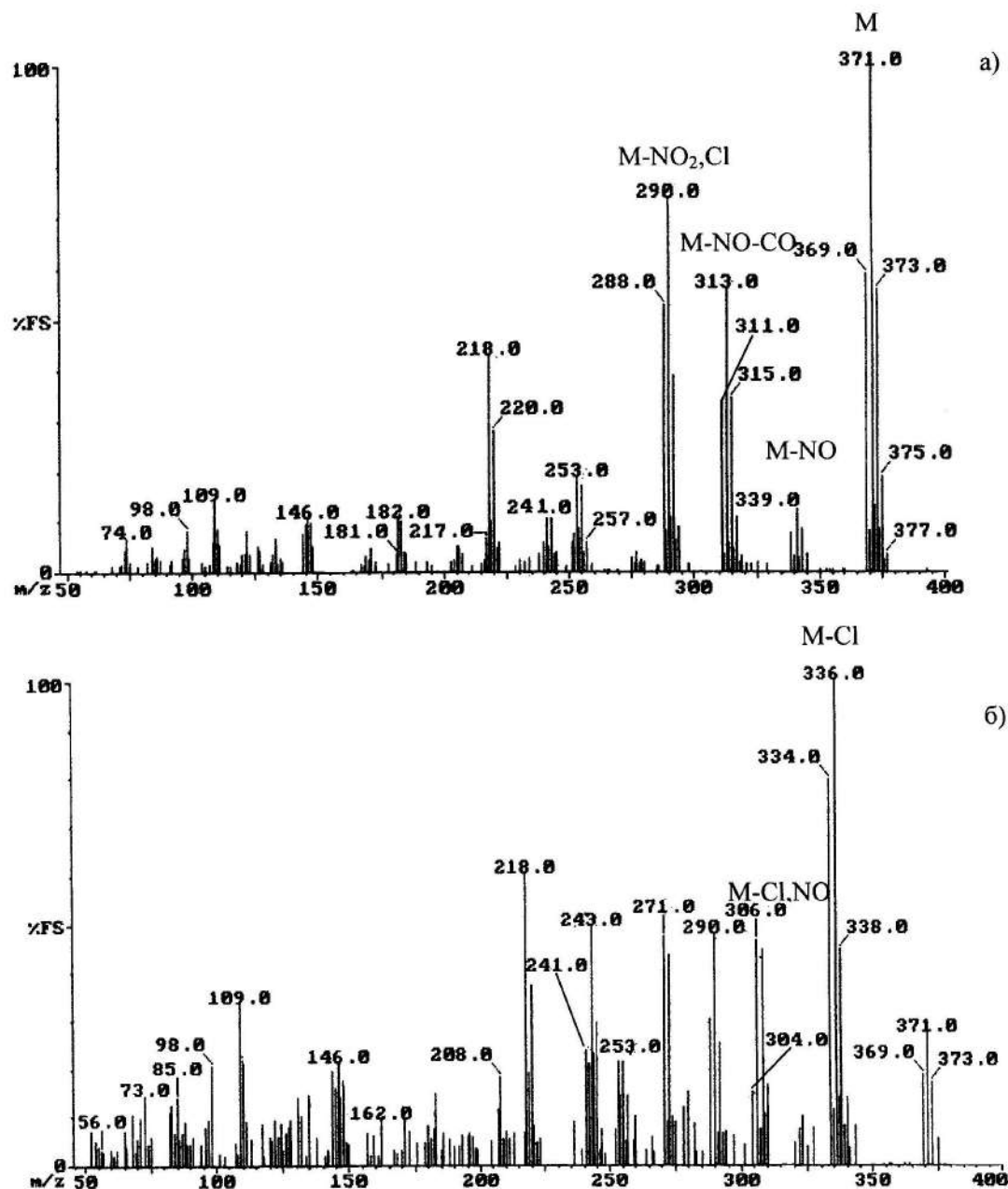


Рис. А.2.80. Масс-спектры нитропентахлорбифенилов ($C_{12}H_3Cl_5(NO_2)$) С83, отражающие два типа фрагментации.

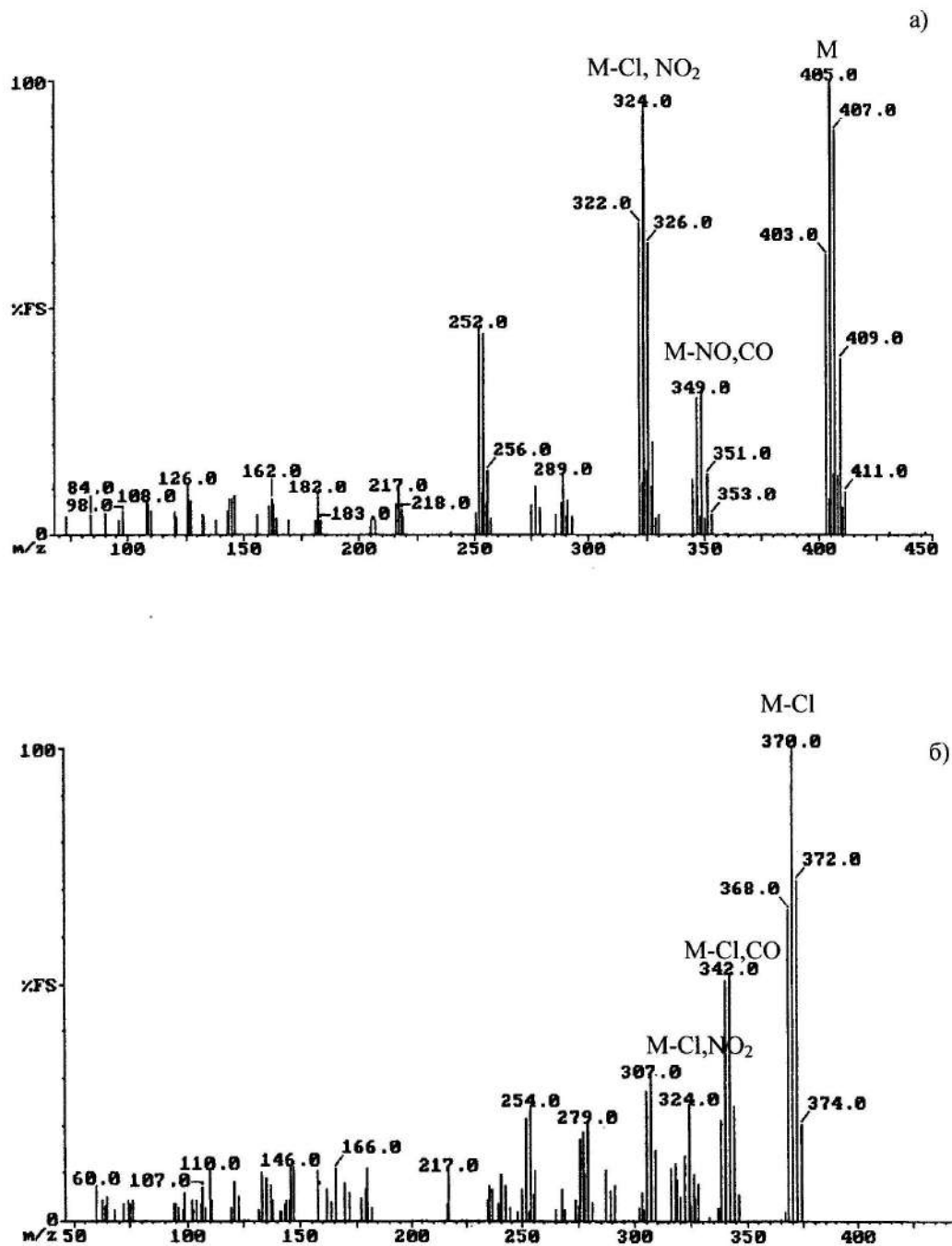


Рис. А.2.81. Масс-спектры нитрогексахлорбифенилов ($C_{12}H_3Cl_6(NO_2)$) С83, отражающие два типа фрагментации.

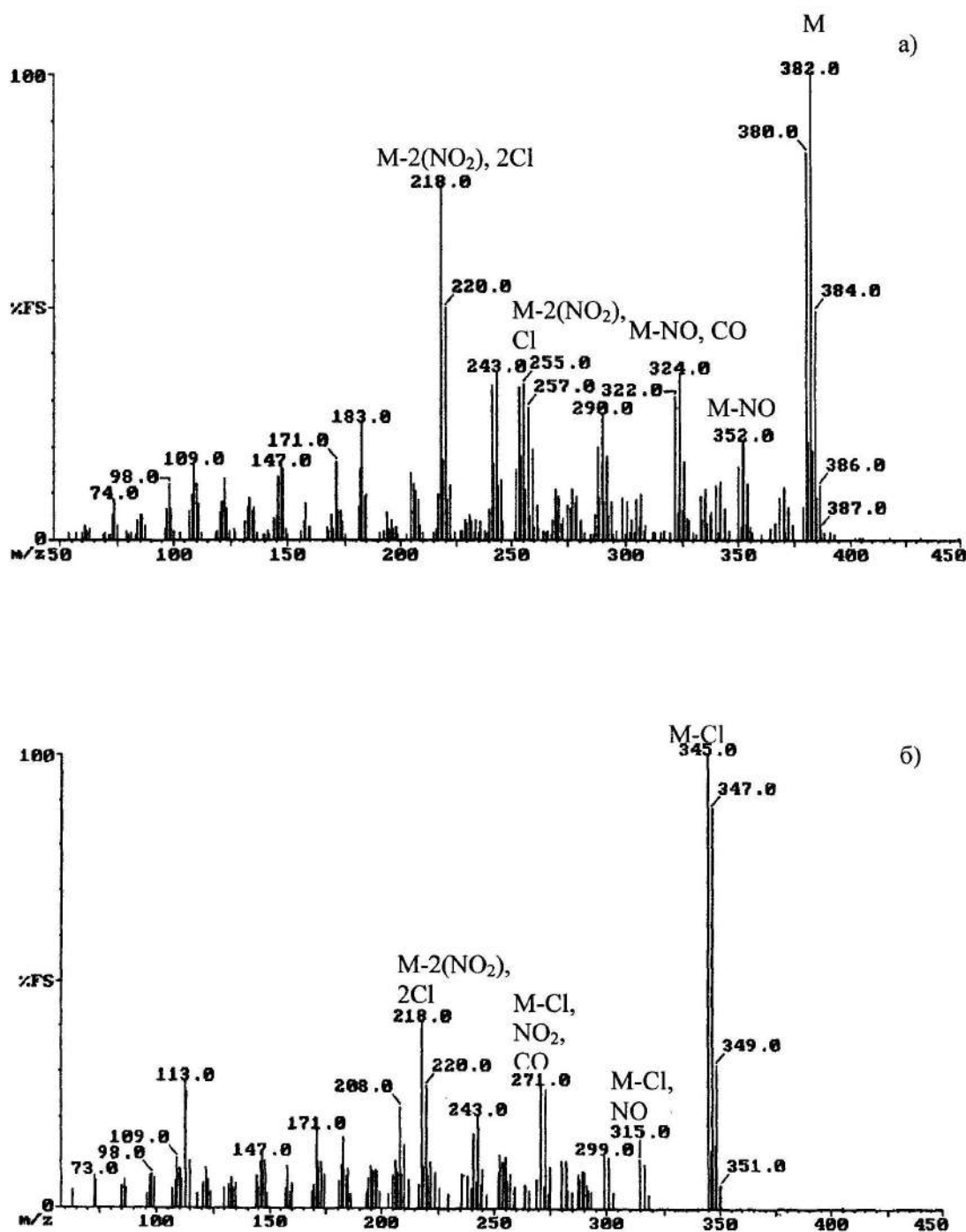


Рис. А.2.82. Типичные масс-спектры динитротетрахлорбифенилов ($C_{12}H_3Cl_4(NO_2)_2$) С83.

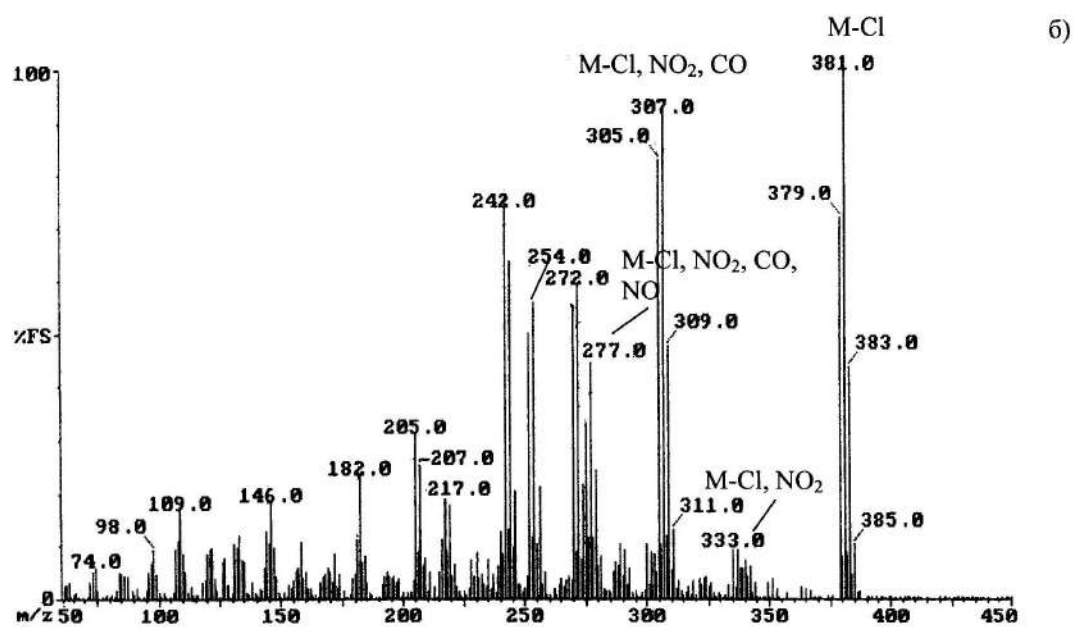
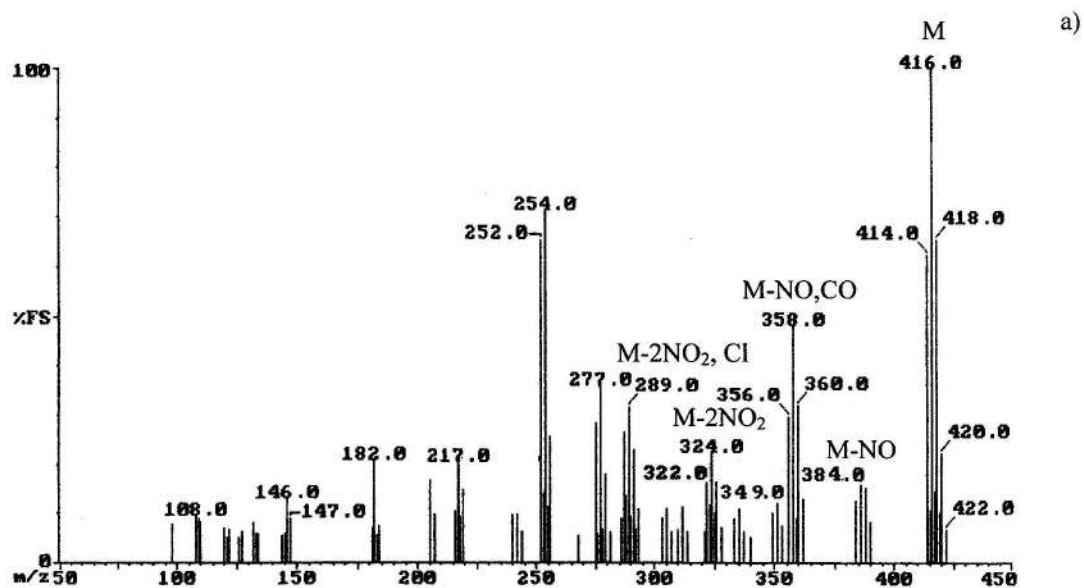


Рис. А.2.83. Масс-спектры динитропентахлорбифенилов ($C_{12}H_3Cl_5(NO_2)_2$) С83, отражающие два типа фрагментации.

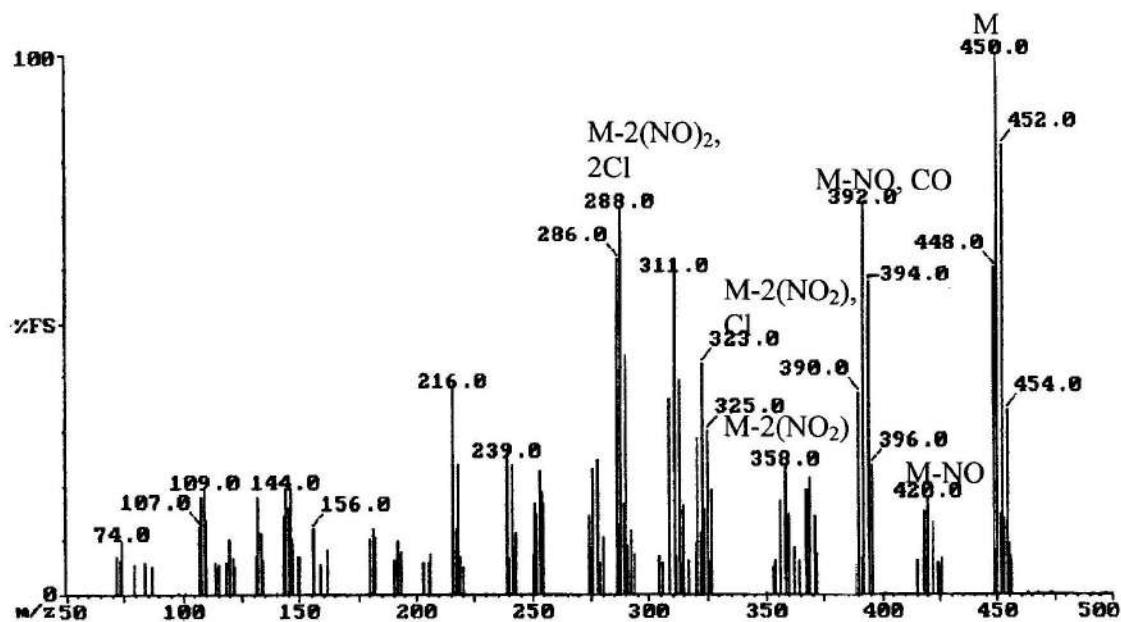


Рис. А.2.84. Масс-спектры динитрогексахлорбифенилов ($C_{12}H_2Cl_6(NO_2)_2$) С83, отражающие два типа фрагментации.

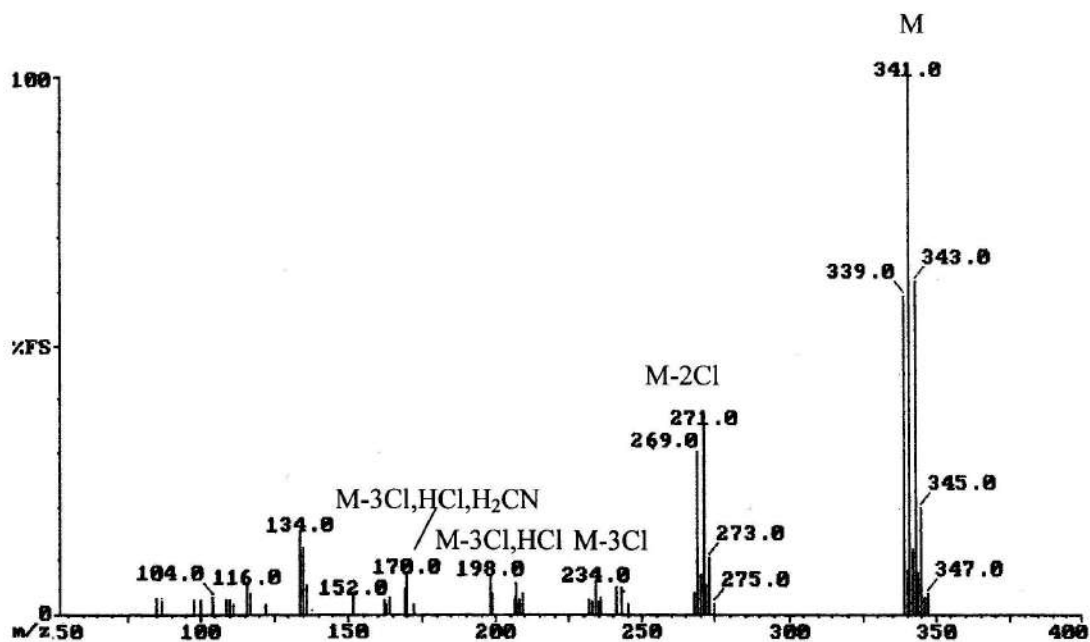


Рис. А.2.85. Масс-спектр аминопентахлорбифенила ($C_{12}H_4Cl_5NH_2$) С84.

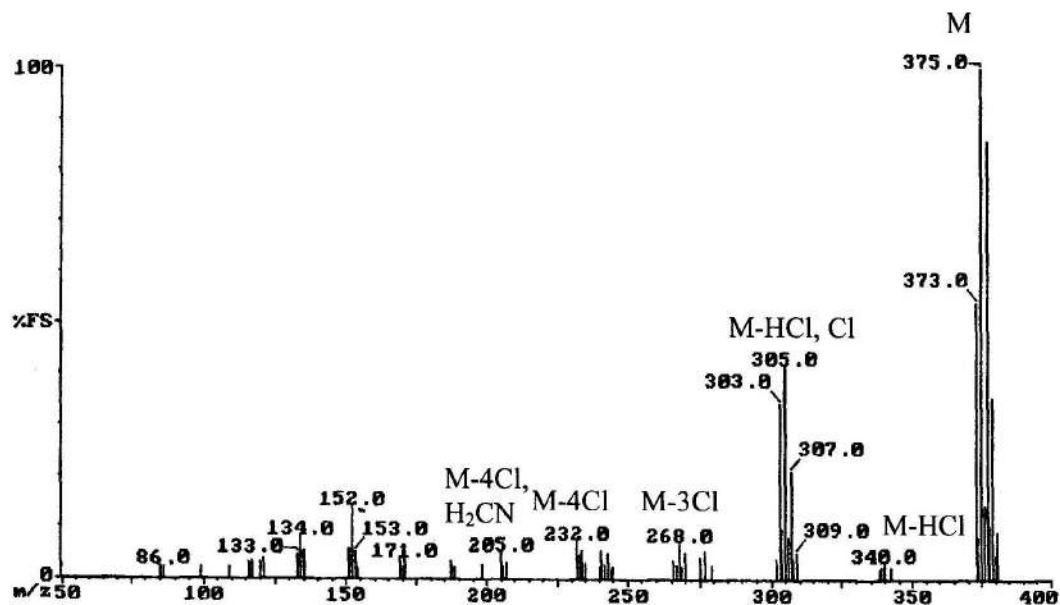


Рис. А.2.86. Масс-спектр аминогексахлорбифенила ($C_{12}H_3Cl_6NH_2$) C84.

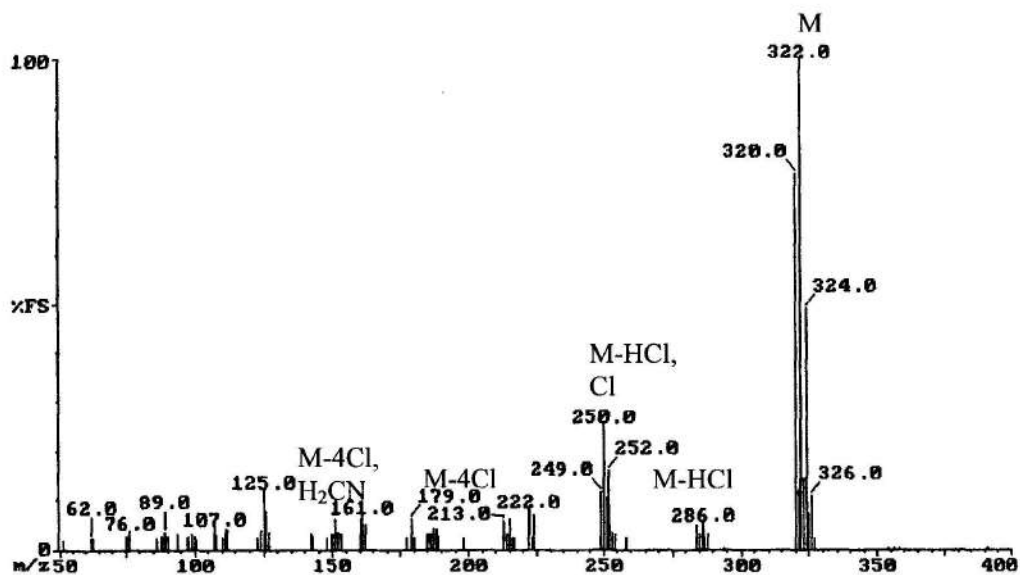


Рис. А.2.87. Масс-спектр диаминотетрахлорбифенила ($C_{12}H_4Cl_4(NH_2)_2$) C84.

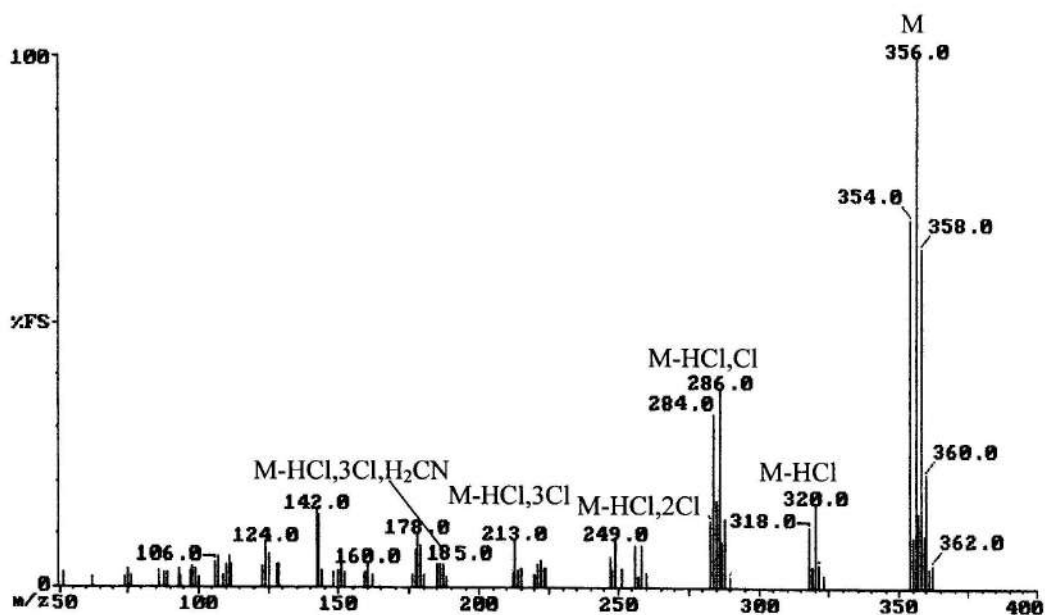


Рис. А.2.88. Масс-спектр диаминопентахлорбифенила ($C_{12}H_3Cl_5(NH_2)_2$) C84.

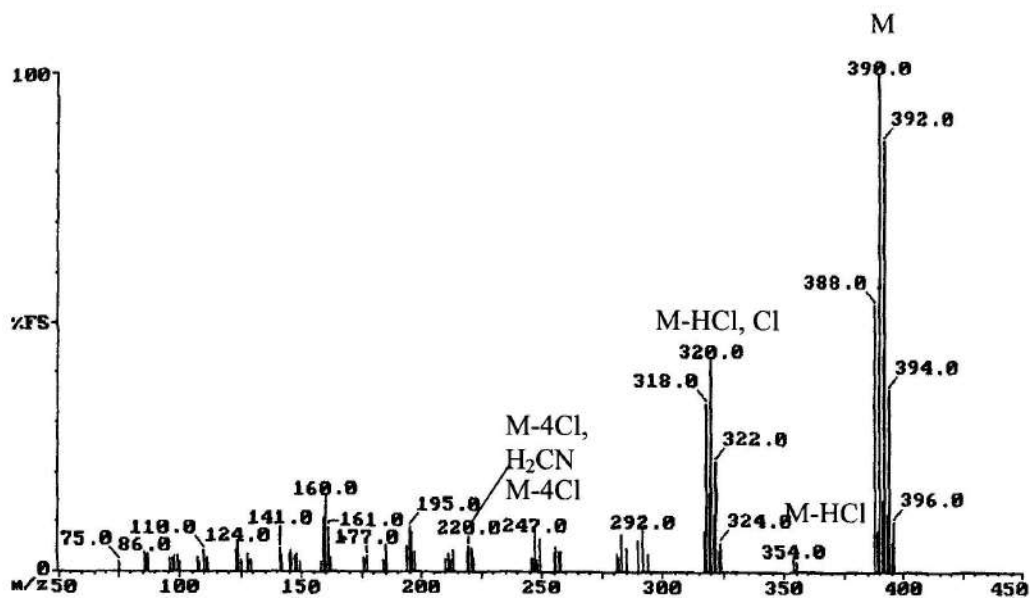


Рис. А.2.89. Масс-спектр диамингексахлорбифенила ($C_{12}H_2Cl_6(NH_2)_2$) C84.