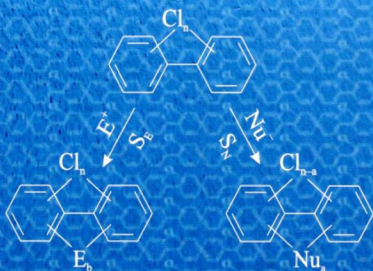


---

# ХИМИЧЕСКАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ: НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ

---



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

# ХИМИЧЕСКАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ: НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ

Екатеринбург  
Издательство Уральского университета  
2018



**Авторы:**

докт. хим. наук Т. И. Горбунова (отв. ред.), канд. хим. наук М. Г. Первова,  
докт. хим. наук, проф., член-корр. РАН В. И. Салоутин,  
докт. хим. наук, проф., акад. РАН О. Н. Чупахин

**Научный редактор**

академик РАН В. В. Лунин

**X 463** Химическая функционализация полихлорированных бифенилов: новые достижения / Т. И. Горбунова (отв. ред.), М. Г. Первова, В. И. Салоутин, О. Н. Чупахин ; [науч. ред. В. В. Лунин]. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2018. – 728 с.

ISBN 978-5-7996-2432-3

В монографии проанализированы данные, связанные с проблемами уничтожения полихлорированных бифенилов, относящихся к стойким органическим загрязнителям; обобщены мировые достижения по поиску эффективных химических методов обезвреживания полихлорбифенилов; представлены научные результаты сотрудников Института органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН в области химической функционализации полихлорбифенилов, достигнутые за последние 10–15 лет. Приведенные сведения сопровождаются данными хромато-масс-спектрометрического анализа для производных конгенов полихлорированных бифенилов.

Для специалистов, работающих в области аналитической, органической и экологической химии, преподавателей высших учебных заведений, аспирантов и студентов; издание может быть полезным для сотрудников государственных служб, осуществляющих контроль в сфере обращения с техногенными хлорароматическими отходами.

УДК 547.621+543.545

ББК 20.1+24.2+24.4+35



*Издание осуществлено при финансовой поддержке  
Российского фонда фундаментальных исследований  
(проект №18–13–00012)*

ISBN 978-5-7996-2432-3

© Горбунова Т. И., Первова М. Г.,  
Салоутин В. И., Чупахин О. Н., 2018

## Введение

Стойкие органические загрязнители – это класс высокоопасных 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).

В конце 1990-х гг. Программа ООН по окружающей среде (ЮНЕП) создала Межправительственный комитет для введения переговоров (МКП), наделенный мандатом на разработку международного документа об осуществлении международных мер в отношении некоторых СОЗ. Проведенная серия переговоров завершилась принятием Стокгольмской конвенции (2001), предусматривающей сокращение или устранение выбросов в результате преднамеренного производства и использования СОЗ, а также сокращение или ликвидацию выбросов в результате их непреднамеренного производства. Российская Федерация подписала Стокгольмскую конвенцию в 2002 г., а в 2011 г. ратифицировала ее (федеральный закон от 27.06.2011 г. № 164-ФЗ).

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, PCB)) и побочные продукты (полихлорированные дибензодиоксины (ПХДД, PCDD) и дибензофураны (ПХДФ, PCDF)). Перечисленные органические соединения составляют сегодня так называемую «грязную дюжину» и относятся к антропогенным СОЗ. Мероприятия по выявлению новых СОЗ носят постоянный характер, и поэтому существующий сегодня перечень СОЗ постоянно изменяется и расширяется.

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.

ПХБ были созданы в начале 1920-х гг., когда перед мировой промышленностью встала задача разработки материалов с исключительными теплофизическими и электроизоляционными характеристиками. Поиск таких материалов завершился созданием класса ароматических хлорированных соединений. Их производили посредством хлорирования бифенила в присутствии железной стружки (схема В.1). Степень хлорирования бифенила зависела от продолжительности реакции, которая составляла от 12 до 36 ч. Реакция хлорирования протекала неспецифически, поэтому конечный продукт состоял из смеси большого числа индивидуальных ПХБ.

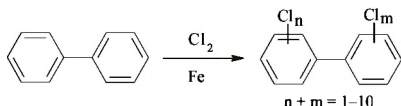


Схема В.1. Синтез полихлорированных бифенилов (ПХБ)

Производство и использование ПХБ начались с 1929 г. С тех пор и до прекращения их промышленного выпуска в мире было произведено более 1 млн т ПХБ.

По своим эксплуатационным характеристикам ПХБ действительно являются уникальными соединениями: они обладают превосходными теплофизическими и электроизоляционными характеристиками, высокой термостойкостью, инертностью по отношению к кислотам и щелочам, огнестойкостью, хорошей растворимостью в жирах, маслах и органических растворителях, высокой совместимостью со смолами, отличной адгезионной способностью [1]. Это способствовало их широчайшему применению в качестве диэлектриков в трансформаторах и конденсаторах, гидравлических жидкостей, теплоносителей и хладагентов, смазочных масел, компонентов красок, лаков и клеевых составов, пластификаторов и наполнителей в пластмассах и эластомерах, антипиренов, растворителей и др. [1; 2].

Вероятно, при правильном обращении с ПХБ человечество могло бы использовать эти материалы очень долго. Однако последовавшая в XX в. череда событий поставила под сомнение правильность выбора этого жидкого диэлектрика. В 1968 г. в Западной Японии и в 1979 г. в Тайване произошли массовые отравления людей,

приведшие к тяжелому ущербу для их здоровья. Это случилось в результате потребления пищи, для приготовления которой использовали рисовые масла, загрязненные ПХБ, вытекавшими из разгерметизировавшегося оборудования. В 1999 г. другой серьезный инцидент, получивший название «бельгийский диоксиновый кризис», произошел из-за того, что загрязненный ПХБ животный жир использовался в приготовлении корма для кур. Добавим, что к концу 1970-х – 1980-м гг. прошлого столетия случаи отравления людей и животных ПХБ были зарегистрированы многократно. Очевидно, что после таких событий необходимость пристального внимания к обращению ПХБ и развертыванию комплексных исследований их влияния на человека в частности и экосистему в целом назрела и требовала принятия незамедлительных мер для предотвращения и снижения их негативного воздействия.

Что есть ПХБ? Чем опасны они для окружающей среды, человека и животного мира?

Как уже упоминалось, коммерческие ПХБ – это не одно химическое соединение, а многокомпонентная смесь хлорированных бифенилов, составляющие которой отличаются друг от друга количеством атомов хлора и их расположением в двух ароматических ядрах и называются конгенерами.

Слово «конгенер» может употребляться в различных областях: в биологии, религии, медицине, книжном деле, в том числе и в химии. Означает оно «собрат», «сородич», «родственная вещь». Этот термин применяется и к индивидуальным ПХБ. Количество атомов хлора в конгенерах ПХБ находится в интервале от 1 до 10, а общее число конгенеров ПХБ составляет 209 химических соединений. Первые попытки систематизации номенклатуры конгенеров ПХБ представлены в статье [3], согласно которой номера конгенеров и структурные названия различаются. Например, конгенер с номером 1 (ПХБ 1) имеет структурное название 2-хлорбифенил. Такой систематизации конгенеров ПХБ впоследствии было присвоено краткое название «BZ» по первым буквам фамилий авторов – K. Ballschmiter и M. Zell. Разработанная BZ-номенклатура в 1990-х гг. несколько раз исправлялась. Сегодня номенклатура конгенеров ПХБ определяется ИЮПАК и приведена ниже (табл. В.1). Но до сих пор в научной литературе можно встретить упоминания о систематизации BZ, и поэтому во избежание путаницы после номера конгенера желательно указывать вид номенклатуры, например, ПХБ 1 (IUPAC) или ПХБ 1 (BZ). Часто в рамках двух номенклатур номера конгенеров совпадают, и поэтому добавления в скобках не ставятся.

Полная история изменений систематизации конгенеров ПХБ представлена в статье [4].

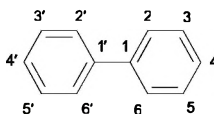
Реальные смеси технических ПХБ, выпущенные мировой промышленностью, содержат до 50–70 составляющих в зависимости от условий производства (см. схему В.1). Эти смеси известны под различными названиями: «Арохлор» (*Arochlor*, США), «Фенохлор» (*Fenochlor*, Франция), «Клофен» (*Klofen*, Германия), «Канехлор» (*Kanechlor*, Япония), «Делор» (*Delor*, Чехословакия), «Совол», «Совтол», «Трихлорбифенил» (РФ) и др. Каждая из представленных выше марок также может делиться на различные виды, отличающиеся по составу. Для обозначения определенной марки к ее названию добавляется цифра (или буква и цифра), например, «Арохлор 1254», «Канехлор 300» или «Клофен А30». Ниже представлены физические свойства смесей «Арохлор» (табл. В.2) и данные по составу некоторых марок коммерческих ПХБ (табл. В.3).

Первоначально обращение к токсическому воздействию ПХБ на человека возникло в связи с заболеваниями персонала, обслуживающего установки для получения этих материалов. Специфическое воздействие ПХБ на рабочих предприятий было связано с возникновением у них угреподобного поражения кожи, называемого хлоракне. Развитие этого заболевания приводит к появлению папул и множественных пустул с черными головками в центре. Если человек многие годы контактирует с ПХБ, то у него могут появиться бородавки, и даже может развиться рак кожи. Запрет на содержание открытых емкостей с ПХБ временно решил проблему заболеваемости хлоракне (1960-е гг.). Позже стали поступать сведения о других негативных последствиях влияния ПХБ на персонал: это возникновение у рабочих депрессии и невралгии, нарушение липидного и иммунного статусов, функциональные изменения со стороны нервной и периферической нервной системы, нарушения в эндокринной системе, возникновение генетических мутаций, рождение больного потомства и др. Затем произошли описанные выше массовые отравления, и стало ясно, что источниками всех бед являются технические ПХБ. В 1970-х гг. промышленный выпуск этих материалов практически был приостановлен, а мировое научное сообщество в массовом порядке приступило к изучению воздействий ПХБ на здоровье людей и окружающую среду.



Таблица В.1

## Положение атомов хлора в конгенерах полихлорбифенилов [5]



№ конгенера по ИЮПАК	Расположение атомов хлора	№ конгенера по ИЮПАК	Расположение атомов хлора
<i>Монохлорбифенилы (3 конгенера)</i>		24	2, 3, 6
1	2	25	2, 4, 3'
2	3	26	2, 5, 3'
3	4	27	2, 6, 3'
<i>Дихлорбифенилы (12 конгенеров)</i>		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'	<i>Тетрахлорбифенилы (42 конгенера)</i>	
<i>Трихлорбифенилы (24 конгенера)</i>		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 табл. В. 1.

№ конгенера по ИЮПАК	Расположение атомов хлора	№ конгенера по ИЮПАК	Расположение атомов хлора
49	2, 4, 2', 5'	83	2, 3, 5, 2', 3'
50	2, 4, 6, 2'	84	2, 3, 6, 2', 3'
51	2, 4, 2', 6'	85	2, 3, 4, 2', 4'
52	2, 5, 2', 5'	86	2, 3, 4, 5, 2'
53	2, 5, 2', 6'	87	2, 3, 4, 2', 5'
54	2, 6, 2', 6'	88	2, 3, 4, 6, 2'
55	2, 3, 4, 3'	89	2, 3, 4, 2', 6'
56	2, 3, 3', 4'	90	2, 3, 5, 2', 4'
57	2, 3, 5, 3'	91	2, 3, 6, 2', 4'
58	2, 3, 3', 5'	92	2, 3, 5, 2', 5'
59	2, 3, 6, 3'	93	2, 3, 5, 6, 2'
60	2, 3, 4, 4'	94	2, 3, 5, 2', 6'
61	2, 3, 4, 5	95	2, 3, 6, 2', 5'
62	2, 3, 4, 6	96	2, 3, 6, 2', 6'
63	2, 3, 5, 4'	97	2, 4, 5, 2', 3'
64	2, 3, 6, 4'	98	2, 4, 6, 2', 3'
65	2, 3, 5, 6,	99	2, 4, 5, 2', 4'
66	2, 4, 3', 4'	100	2, 4, 6, 2', 4'
67	2, 4, 5, 3'	101	2, 4, 5, 2', 5'
68	2, 4, 3', 5'	102	2, 4, 5, 2', 6'
69	2, 4, 6, 3'	103	2, 4, 6, 2', 5'
70	2, 5, 3', 4'	104	2, 4, 6, 2', 6'
71	2, 6, 3', 4'	105	2, 3, 4, 3', 4'
72	2, 5, 3', 5'	106	2, 3, 4, 5, 3'
73	2, 6, 3', 5'	107	2, 3, 4, 3', 5'
74	2, 4, 5, 4'	108	2, 3, 4, 6, 3'
75	2, 4, 6, 4'	109	2, 3, 5, 3', 4'
76	3, 4, 5, 2'	110	2, 3, 6, 3', 4'
77	3, 4, 3', 4'	111	2, 3, 5, 3', 5'
78	3, 4, 5, 3'	112	2, 3, 5, 6, 3'
79	3, 4, 3', 5'	113	2, 3, 6, 3', 5'
80	3, 5, 3', 5'	114	2, 3, 4, 5, 4'
81	3, 4, 5, 4'	115	2, 3, 4, 6, 4'
<i>Пентахлорбифенилы (46 конгенеров)</i>		116	2, 3, 4, 5, 6
82	2, 3, 4, 2', 3'	117	2, 3, 5, 6, 4'

## Продолжение табл. В.1

№ конгенера по ИЮПАК	Расположение атомов хлора	№ конгенера по ИЮПАК	Расположение атомов хлора
118	2, 4, 5, 3', 4'	152	2, 3, 5, 6, 2', 6'
119	2, 4, 6, 3', 4'	153	2, 4, 5, 2', 4', 5'
120	2, 4, 5, 3', 5'	154	2, 4, 5, 2', 4', 6'
121	2, 4, 6, 3', 5'	155	2, 4, 6, 2', 4', 6'
122	3, 4, 5, 2', 3'	156	2, 3, 4, 5, 3', 4'
123	3, 4, 5, 2', 4'	157	2, 3, 4, 3', 4', 5'
124	3, 4, 5, 2', 5'	158	2, 3, 4, 6, 3', 4'
125	3, 4, 5, 2', 6'	159	2, 3, 4, 5, 3', 5'
126	3, 4, 5, 3', 4'	160	2, 3, 4, 5, 6, 3'
127	3, 4, 5, 3', 5'	161	2, 3, 4, 6, 3', 5'
<i>Гексахлорбифенилы (42 конгенера)</i>		162	2, 3, 5, 3', 4', 5'
128	2, 3, 4, 2', 3', 4'	163	2, 3, 5, 6, 3', 4'
129	2, 3, 4, 5, 2', 3'	164	2, 3, 6, 3', 4', 5'
130	2, 3, 4, 2', 3', 5'	165	2, 3, 5, 6, 3', 5'
131	2, 3, 4, 6, 2', 3'	166	2, 3, 4, 5, 6, 4'
132	2, 3, 4, 2', 3', 6'	167	2, 4, 5, 3', 4', 5'
133	2, 3, 5, 2', 3', 5'	168	2, 4, 6, 3', 4', 5'
134	2, 3, 5, 6, 2', 3'	169	3, 4, 5, 3', 4', 5'
135	2, 3, 5, 2', 3', 6'	<i>Гептахлорбифенилы (24 конгенера)</i>	
136	2, 3, 6, 2', 3', 6'	170	2, 3, 4, 5, 2', 3', 4'
137	2, 3, 4, 5, 2', 4'	171	2, 3, 4, 6, 2', 3', 4'
138	2, 3, 4, 2', 4', 5'	172	2, 3, 4, 5, 2', 3', 5'
139	2, 3, 4, 6, 2', 4'	173	2, 3, 4, 5, 6, 2', 3'
140	2, 3, 4, 2', 4', 6'	174	2, 3, 4, 5, 2', 3', 6'
141	2, 3, 4, 5, 2', 5'	175	2, 3, 4, 6, 2', 3', 5'
142	2, 3, 4, 5, 6, 2'	176	2, 3, 4, 6, 2', 3', 6'
143	2, 3, 4, 5, 2', 6'	177	2, 3, 5, 6, 2', 3', 4'
144	2, 3, 4, 6, 2', 5'	178	2, 3, 5, 6, 2', 3', 5'
145	2, 3, 4, 6, 2', 6'	179	2, 3, 5, 6, 2', 3', 6'
146	2, 3, 5, 2', 4', 5'	180	2, 3, 4, 5, 2', 4', 5'
147	2, 3, 5, 6, 2', 4'	181	2, 3, 4, 5, 6, 2', 4'
148	2, 3, 5, 2', 4', 6'	182	2, 3, 4, 5, 2', 4', 6'
149	2, 3, 6, 2', 4', 5'	183	2, 3, 4, 6, 2', 4', 5'
150	2, 3, 6, 2', 4', 6'	184	2, 3, 4, 6, 2', 4', 6'
151	2, 3, 5, 6, 2', 5'	185	2, 3, 4, 5, 6, 2', 5'

Окончание табл. В.1

№ конгенера по ИЮПАК	Расположение атомов хлора	№ конгенера по ИЮПАК	Расположение атомов хлора
186	2, 3, 4, 5, 6, 2', 6'	199	2, 3, 4, 5, 2', 3', 5', 6'
187	2, 3, 5, 6, 2', 4', 5'	200	2, 3, 4, 5, 6, 2', 3', 6'
188	2, 3, 5, 6, 2', 4', 6'	201	2, 3, 4, 6, 2', 3', 5', 6'
189	2, 3, 4, 5, 3', 4', 5'	202	2, 3, 5, 6, 2', 3', 5', 6'
190	2, 3, 4, 5, 6, 3', 4'	203	2, 3, 4, 5, 6, 2', 4', 5'
191	2, 3, 4, 6, 3', 4', 5'	204	2, 3, 4, 5, 6, 2', 4', 6'
192	2, 3, 4, 5, 6, 3', 5'	205	2, 3, 4, 5, 6, 3', 4', 5'
193	2, 3, 5, 6, 3', 4', 5'	<i>Нонахлорбифенилы (3 конгенера)</i>	
<i>Октахлорбифенилы (12 конгенеров)</i>		206	2, 3, 4, 5, 6, 2', 3', 4', 5'
194	2, 3, 4, 5, 2', 3', 4', 5'	207	2, 3, 4, 5, 6, 2', 3', 4', 6'
195	2, 3, 4, 5, 6, 2', 3', 4'	208	2, 3, 4, 5, 6, 2', 3', 5', 6'
196	2, 3, 4, 5, 2', 3', 4', 6'	<i>Декахлорбифенил</i>	
197	2, 3, 4, 6, 2', 3', 4', 6'	209	2, 3, 4, 5, 6, 2', 3', 4', 5', 6'
198	2, 3, 4, 5, 6, 2', 3', 5'		

Таблица В.2

**Физические свойства коммерческих смесей «Арохлор» [6]**

Марка смеси	Агрегатное состояние, цвет	Температура перегонки, °С	Средняя молекулярная масса, Da	Плотность, г/мл, 20 °С	Вязкость, SUS*, 98.9 °С
«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

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

Таблица В.3

Состав коммерческих смесей полихлорбифенилов [6–8]

Конгены ПХБ, %	«Арохлор»						«Клофен»		«Канхлор»			«Совол»
	1016	1242	1248	1254	1260		A30	A60	300	400	500	
Монохлорбифенилы	2	1	—	—	—		—	—	—	—	—	—
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	—	—	—	—	—		—	—	—	—	—	—

\* Знак «—» означает, что содержание конгенов в смеси составляет менее 1 %.



Выводы по накопленному исследователями материалу были неутешительны: выяснилось, что ПХБ являются не только токсичными соединениями, они же – прекурсоры еще более токсичных ПХДФ и ПХДД, образование которых происходит как при производстве ПХБ, так и при их дальнейшей эксплуатации или при хранении в естественных климатических условиях (схема В.2) [1].

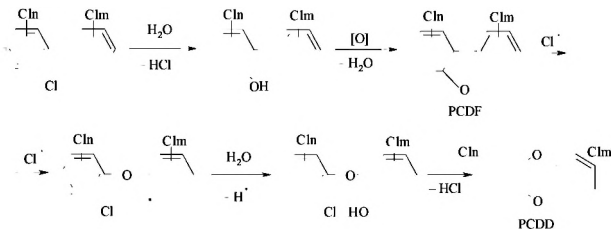


Схема В.2. Образование полихлордифенофуранов (ПХДФ) и полихлордифенодиоксинов (ПХДД)

Если сопоставить минимальную летальную дозу, характеризующую общую токсичность, и полулетальную дозу ПХДФ и ПХДД, то выяснится, насколько сильны эти яды [9]. Их общая токсичность составляет  $3.1 \cdot 10^{-9}$  моль/кг, в то время как для яда кураре она равна  $7.2 \cdot 10^{-7}$  моль/кг, для стрихнина –  $1.5 \cdot 10^{-6}$  моль/кг, для цианистого натрия –  $3.1 \cdot 10^{-4}$  моль/кг, для диизопропилфторфосфата (боевого отравляющего вещества) –  $1.6 \cdot 10^{-5}$  моль/кг. Лишь минимальные летальные дозы ядов, вырабатываемых возбудителями ботулизма и дифтерии ( $3.3 \cdot 10^{-17}$  моль/кг и  $4.2 \cdot 10^{-12}$  моль/кг соответственно), превышают токсичность ПХДФ и ПХДД. Что же касается значений их полулетальной дозы, то они варьируют и для кур составляют 0.5 мг/кг, для собак – 0.3 мг/кг, для кошек и мышей – 0.1 мг/кг, для крыс – 0.05 мг/кг и для морских свинок – 0.001 мг/кг.

Наиболее типичным и изученным, а также наиболее токсичным среди ПХДФ и ПХДД является 2,3,7,8-тетрахлордифено-1,4-диоксин (2,3,7,8-ТХДД). Для сравнения биологической активности различных конгенов ПХБ в 1987 г. была предложена концепция эквивалентов токсичности ТЕФ. Согласно этому подходу, токсичность или биологическая активность определенного конгенера выражается относительно активности 2,3,7,8-ТХДД [10]. Так называемые эквивалентные токсичные концентрации (Toxic Equivalent Concentrations) рассчитываются

путем умножения концентраций индивидуальных конгенов ПХБ на соответствующее данному конгену значение ТЕФ. Ниже приведены коэффициенты ТЕФ для наиболее токсичных ПХБ (табл. В.4).

Анализ данных показывает, что в зависимости от строения конгенов ПХБ существуют значительные различия в их токсичности. Конгены, не содержащие атомы хлора в *орто*-положениях молекулы (*орто*-незамещенные ПХБ), могут принимать планарную конфигурацию, которая энергетически наиболее выгодна. Такие конгены изостереомерны ПХДД и ПХДФ. Молекулы *орто*-незамещенных ПХБ являются наиболее токсичными и оказывают на живой организм действие, аналогичное действию ПХДД и ПХДФ, в том числе 2,3,7,8-ТХДД.

Конгены с одним атомом хлора в *орто*-положении (моно-*орто*-замещенные ПХБ) демонстрируют отклонение от планарной конфигурации. Их диоксиноподобная токсичность ниже, чем у *орто*-незамещенных. Конгены с двумя и более атомами хлора в *орто*-положениях молекулы принимают глобулярную конфигурацию и обладают сравнительно низкой токсичностью диоксинового типа.

Таблица В.4

**Международные коэффициенты токсичности конгенов  
полихлорбифенилов, рассчитанные относительно  
2,3,7,8-тетрахлордibenzo-1,4-диоксина [2]**

Группа конгенов ПХБ	Номенклатура по ИЮПАК	Индексы атомов хлора	Коэффициент токсичности (1-ТЕФ)
Не имеющие заместителей в <i>орто</i> -положении	77	3,3',4,4'	0.0001
	81	3,4,4',5	0.0001
	126	3,3',4,4',5	0.1
	169	3,3',4,4',5,5'	0.01
Моно- <i>орто</i> -замещенные	105	2,3,3',4,4'	0.0001
	114	2,3,4,4',5	0.0005
	118	2,3,4,4',5	0.0001
	123	2',3,4,4',5	0.0001
	156	2,3,3',4,4',5	0.0005
	157	2,3,3',4,4',5'	0.0005
	167	2,3',4,4',5,5'	0.00001
	189	2,3,3',4,4',5,5'	0.0001

Анализ потребления ПХБ в различных странах показал, что примерно 40 % произведенных ПХБ находится в окружающей среде [1]. По данным ВОЗ, основными путями поступления ПХБ в окружающую среду являются испарения из пластификаторов, выделения при сжигании промышленных и бытовых отходов, возгорания промышленного оборудования, в котором используются ПХБ, несанкционированные утечки, вывоз ПХБ на свалки и на поля аэрации и другие неконтролируемые события. Учитывая трансграничный перенос ПХБ и их включение в биологические пищевые цепи, можно утверждать, что эти СОЗ распространены сегодня повсеместно. Их обнаруживают даже в тех местностях, где никогда не было никакого промышленного производства. Например, по данным Русского географического общества, в крови представителей коренных народов Севера, которые ведут в основном охотничий образ жизни, обнаружены высокие концентрации ПХБ [11]. И это неудивительно! Коренные народы Севера издавна делятся на две группы: животноводы, которые выращивают оленей и сами производят для себя еду, и охотники, которые питаются тем, что живет в дикой природе. И те, и другие едят жирное мясо и рыбу. Если вместе с кормом в организм животного поступают СОЗ, то они начинают накапливаться и в тканях съевшего его человека. А поскольку человек стоит на вершине пищевой пирамиды, то он расходует полученную энергию, но сохраняет в себе все загрязняющие вещества, поступившие с жиром животных. У оленеводов (ненцев, саамов) нет проблемы накопления огромного количества загрязнителей в организме. Олени едят мох, и поэтому с кормом они получают только то, что распространяется в связи с дальним переносом. А у охотников (алеутов, чукчей, эскимосов), к сожалению, есть проблема накопления СОЗ, в том числе ПХБ, потому что они употребляют в пищу то, что плавает в море или бегают по суше. Так, например, белый медведь, являясь крупным хищником, стоит на вершине пищевой пирамиды: фитопланктон – зоопланктон – рыба – тюлень – медведь. Находящиеся в природе ПХБ и другие хлорорганические соединения накапливаются сначала планктоном, крилем, далее – рыбами, тюленями, медведями, и только потом – человеком, употребившим в пищу продукты животного мира (рис. В.1).





















<b>Зеленый цвет</b> Потребление не ограничено	<b>Нерпа</b>					
	Мясо	Мясо	Мясо	Мясо	Мясо	Мясо
	Жир	Жир	Жир	Жир	Жир	Жир
	Печень	Печень	Печень	Печень	Печень	Печень
<b>Желтый цвет</b> Потребление лучше сократить до 300–400 г/сутки	<b>Заяц</b>					
	Мясо	Мясо	Мясо	Мясо	Мясо	Мясо
	Жир	Жир	Жир	Жир	Жир	Жир
	Печень	Печень	Печень	Печень	Печень	Печень
<b>Розовый цвет</b> Потребление лучше сократить до 100 г/сутки	<b>Заяц</b>					
	Мясо	Мясо	Мясо	Мясо	Мясо	Мясо
	Жир	Жир	Жир	Жир	Жир	Жир
	Печень	Печень	Печень	Печень	Печень	Печень
<b>Красный цвет</b> Этот продукт лучше заменить другим продуктом	<b>Заяц</b>					
	Мясо	Мясо	Мясо	Мясо	Мясо	Мясо
	Жир	Жир	Жир	Жир	Жир	Жир
	Печень	Печень	Печень	Печень	Печень	Печень

Рис. В.1. Уровни накопления хлорорганических соединений животными Крайнего Севера [11]

Когда-то уникальные по физическим свойствам ПХБ сегодня превратились в бедствие всемирного масштаба, ставящего под угрозу здоровье и благополучие всего живого на Земле. Сегодня можно уверенно сказать, что ПХБ обладают целым спектром токсического воздействия на человека и окружающую среду. ПХБ негативно влияют на репродуктивную функцию человека и его развитие в целом, вызывают порфирию печени, потерю веса, негативные дерматологические эффекты, почечные нарушения, атрофию тимуса, канцерогенез, мутагенез, дезорганизацию стероидных гормонов, подавляют иммунную систему и т. д. В отношении окружающей среды ПХБ могут вызывать массовую гибель популяций живых организмов и целых экосистем за счет биоаккумуляции, а также образовывать более токсичные продукты. В конечном итоге вредоносное влияние ПХБ на человека и окружающую среду может привести к необратимым последствиям и нарушениям природного баланса.

Гигиенические нормативы для ПХБ, утвержденные в Российской Федерации, следующие:

— ПДК в воздухе рабочей зоны – 1 мг/м<sup>3</sup>, пары, II класс опасности [12];

— ПДК в воде (водные объекты хозяйственного и культурно-бытового водопользования) – 1 мкг/л, II класс опасности [13];

— ПДК в почве – 0.1 мг/кг.

Допустимые уровни ПХБ в продовольственном сырье и продуктах питания составляют (в мг/кг): в молоке – 1.5; в рыбе – 2.0; в печени рыбы и продуктах из нее – 5.0; в рыбьем жире – 3.0; в биологически активных добавках к пище на основе рыбьего жира – 3.0; в продуктах прикорма детей младшего возраста на рыбной основе – 2.0.

Помимо перечисленных нормативных величин, существуют ПДК отдельных веществ в питьевой воде (в мкг/кг): моноклорбифенилы – 1; дихлорбифенилы – 1; трихлорбифенилы – 1; пентахлорбифенилы – 1. Аналогичные показатели для почвы следующие (в мкг/кг): трихлорбифенилы – 0.03; тетрахлорбифенилы – 0.06; пентахлорбифенилы – 0.1.

ОДК для ПХБ и конгенеров в почве (в мг/кг): ПХБ (суммарно) – 0.06; трихлорбифенилы – 0.03; тетрахлорбифенилы – 0.06; пентахлорбифенилы – 0.1.

Гигиенические нормативы ПХБ для атмосферного воздуха населенных мест и допустимые уровни загрязнения кожных покровов в Российской Федерации не установлены.

Решение проблем, связанных с ПХБ, естественным образом вытекает из анализа негативного влияния этих материалов: *никогда не производить ПХБ, прекратить их использование, уничтожить имеющиеся запасы ПХБ и оздоровить экологический климат планеты.*



Первые два положения вполне решаемы: производство ПХБ прекращено в 1970-е гг.; согласно Стокгольмской конвенции, все произведенные ПХБ уже должны быть изъяты из эксплуатации (до 2015 г.). А далее следует логичные вопросы: «Что делать с собранными и помещенными на хранение ПХБ? Как их уничтожить? Как очистить оборудование от остатков ПХБ?» Все государства, ратифицировавшие конвенцию, обязаны избавиться от ПХБ, то есть уничтожить их, до 2028 г.

Согласно последней инвентаризации, сегодня в Российской Федерации на балансе числится около 35 тыс. т различных технических ПХБ, среди них примерно 21 тыс. т – это марки «Совтол» и «Совол», остальное (около 14 тыс. т) составляет марка «Трихлорбифенил» [14].

Исследования по поиску наиболее эффективных путей уничтожения ПХБ развиваются уже более трех десятилетий. Однако проблема выбора методов для многих государств до сих пор остается актуальной задачей. На сегодняшний день существует немало дискутируемых способов уничтожения ПХБ: термические (сжигание), электрохимические, плазменные, пиротехнические, биологические, химические и др. Часть из них применяют для уничтожения высококонцентрированных ПХБ, например, сжигание, другие – для очистки от остатков ПХБ (химические, плазменные).

**Термические методы.** Наиболее распространенными сегодня являются термические методы. Многочисленными исследованиями показано, что для успешной реализации сжигания ПХБ необходимо выполнение правил трех «Т»: высокая турбулентность, нахождение вещества в зоне реакции около 2–3 сек и температура выше 2000 °С. Для термического разложения 1 т ПХБ необходимо 4–6 т кислорода, взятого из атмосферы. Только при соблюдении этих условий процесс образования из ПХБ более токсичных ПХДФ и ПХДД при сжигании становится невозможным. В Российской Федерации соответствующее оборудование впервые было сконструировано на базе ракетного двигателя в Российском космическом агентстве (г. Королев) [15; 16]. Мощность высокотемпературной установки, предназначенной для разложения ПХБ, составляет 1 т/ч, температура в зоне реакции – 3000 °С, уровень деструкции – 99.9995 %, приблизительная стоимость утилизации 1 т ПХБ в зависимости от их концентрации – от 1500 \$. Если учесть громадные количества высококонцентрированных ПХБ, подлежащих уничтожению, колоссальный объем требуемого кислорода, значительные материальные и энергетические ресурсы, формирующие высокую стоимость процесса сжигания, напрашивается вывод: термическими методами можно уничтожить только небольшую часть ПХБ. Кроме того, для Российской Федерации эти методы являются непри-

емлемыми, поскольку находящееся сегодня в эксплуатации оборудование для сжигания хлорароматических отходов не способно обеспечить требуемые экологическим законодательством условия процесса, что способствует протеканию побочных реакций с образованием еще более токсичных продуктов – ПХДФ и ПХДД.

**Пиротехнические технологии.** Данный способ уничтожения техногенных отходов разработан специалистами Уральского научно-исследовательского института коммунального хозяйства и московской компанией ООО «НЭТПРОМ» (Москва). Официальное название метода – утилизация высокотоксичных отходов с применением технологии высокотемпературного пиролиза. Согласно этой технологии, сжигание техногенных отходов производится с помощью пиротехнического материала, состоящего из магнезово-алюминиевого порошка и других ингредиентов. При этом на специальном полигоне вырывается траншея, в которую слоями вносятся пиротехнический состав и уничтожаемые отходы. При воспламенении пиротехнического материала развивается температура горения до 2000 °С.

Пиротехнический метод не получил широкого распространения для уничтожения ПХБ, так как он не содержит четких рекомендаций по обращению с жидкими отходами, недоказанным является отсутствие образования ПХДФ и ПХДД в процессе пиролиза ПХБ, а развиваемая температура горения пиротехнической смеси ниже 2000 °С. Как отмечалось выше, при такой температуре трансформация ПХБ в ПХДФ и ПХДД неизбежна.

**Электрохимические методы** для уничтожения ПХБ не являются перспективными. Электрохимическая деградация любого материала протекает в растворах, и поэтому уничтожить таким способом значительные количества ПХБ не удастся. Кроме того, реализация электрохимических методов всегда сопровождается проблемой поиска наиболее эффективных материалов для электродов, которые неизбежно подвергаются электрохимической коррозии.

**Микробиологические методы.** Данная группа методов также ограниченно пригодна для уничтожения ПХБ. Известно, что биодegradации под действием бактериальных штаммов в первую очередь подвергаются низкохлорированные ПХБ (моно-, ди-, три- и некоторые тетрахлорбифенилы). Высокохлорированные конгенеры являются высокогидрофобными соединениями, они остаются неизменными в условиях биоразложения, поскольку бактериальные штаммы осуществляют свою деятельность в водных средах. Для развития этой группы методов необходимы либо подбор эффективных поверхностно-активных веществ, осуществляющих доставку конгенов ПХБ в зону действия

бактерий, либо разработка способов химической модификации самих конгенов ПХБ с целью увеличения гидрофильности новых производных ПХБ, либо поиск соответствующих бактериальных штаммов, способных минерализовать токсичные ПХБ или их производные.

**Плазменные технологии.** Принцип данных методов заключается в том, что на поток материала воздействует мощный электрический заряд [15]. Возникшая плазменная дуга имеет чрезвычайно высокую температуру, при которой химические вещества полностью и очень быстро распадаются. Этот метод может применяться в основном для удаления следов ПХБ с внутренней поверхности предварительно промытых растворителем трансформаторов или конденсаторов или для уничтожения проэкстрагированных ПХБ. Сложность плазменных технологий заключается в высокой стоимости очистки. В Российской Федерации такие технологии уничтожения ПХБ разрабатывались ЗАО «Петрохимтехнология» (Санкт-Петербург), но широкого распространения они не получили.

Суммируя обзор имеющихся технологий уничтожения ПХБ, отметим, что на сегодня нет ни одного метода, позволяющего полностью уничтожить все запасы техногенных ПХБ. Реализация термолиза технических ПХБ сопряжена с необходимостью наличия высокотехнологичного дорогостоящего оборудования. Для российских запасов ПХБ количество единиц установок для сжигания хлорароматических продуктов оценить трудно, поскольку не вполне ясен ресурс эксплуатации оборудования. 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**, которые могут служить стадией предподготовки исходных технических продуктов для последующего уничтожения. Вопрос о комбинированном подходе к проблеме уничтожения ПХБ поднимался неоднократно [1; 17], и фактически химическая стадия функционализации ПХБ призвана быть первой во всей технологической цепочке, разрабатываемой для исчерпывающего обезвреживания этих СОЗ.

Анализ мировых достижений в этой области показывает, что исследования последних лет нацелены в основном на развитие методов восстановительного дехлорирования (гидродехлорирования) техногенных ПХБ с использованием различных восстановительных систем и катализаторов. Цель разрабатываемых методов и методик – максимальное удаление атомов хлора из химических структур и получение исходного бифенила. Фактически это именно тот продукт, который можно было бы вернуть химической промышленности для производства других полезных продуктов и материалов. 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. Вместе с тем, для обезвреживания всех имеющихся запасов ПХБ необходимы огромные количества дорогостоящих катализаторов и развитие методов их регенерации; реализация реакций гидродехлорирования 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 многостадийным способом: на первой стадии осуществляется химическая трансформация ПХБ (предподготовка), а на последующих этапах – непосредственное уничтожение производных ПХБ.

Однако в Российской Федерации положение дел, связанных с уничтожением ПХБ или, точнее, ПХБ-содержащих отходов, остается крайне сложным. Согласно нормативной документации, 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. 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 Россией, необходимо за сравнительно короткий период уничтожить все СОЗ подписанного перечня, в том числе ПХБ. В сложившейся ситуации нужны четкие подзаконные акты, которые позволили бы санкционировать все действия, сопряженные с уничтожением техногенных ПХБ, тем организациям, компетентность которых соответствует международным стандартам, разработанным в сфере обезвреживания этих хлорароматических отходов. Бесспорно, что приоритет в разработке методов уничтожения ПХБ принадлежит научно-исследовательской отрасли.

В представленной монографии проанализирован литературный материал, посвященный химическим методам превращений ПХБ, включая исследования авторов; рассмотрены методы анализа производных технических ПХБ, представлены масс-спектры некоторых конгенов ПХБ из базы данных NIST05 (National Institute of Standards and Technology, версия 2005 г.) и библиотека масс-спектров производных технических смесей ПХБ, распространенных в Российской Федерации.

## Библиографические ссылки

1. Занавескин Л. Н., Аверьянов В. А. Полихлорбифенилы: проблемы загрязнения окружающей среды и технологические методы обезвреживания // *Успехи химии*. 1998. Т. 67, № 8. С. 788–800.
2. Ключев Н. А., Бродский Е. С. Определение полихлорированных бифенилов в окружающей среде и биоте // *Полихлорированные бифенилы: Супертоксиканты XXI века?* Информ. вып. М.: ВИНТИ, 2000. Вып. 5. С. 31–63.
3. Ballschmiter K., Zell M. Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography: Composition of technical Aroclor- and Clophen-PCB mixtures // *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1980. Vol. 302. P. 20–31.
4. Mills III S. A., Thal D. I., Barney J. A summary of the 209 PCB congener nomenclature // *Chemosphere*. 2007. Vol. 68. P. 1603–1612.
5. High-resolution PCB analysis: synthesis and chromatographic properties of all 209 PCB congeners / M. D. Mullin, C. M. Pochini, M. R. McGrindle, M. Romkes et al. // *Environ. Sci. Technol.* 1984. Vol. 18. P. 468–476.
6. Ceccarini, A., Giannarelli S. Polychlorobiphenyls / *Handbook of Water Analysis* / ed. by L. M. L. A. Nollet. CRC Press: Taylor Francis Group, LLC, 2007. P. 529–562.
7. 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.
8. Разработка государственного стандартного образца состава раствора Совола / И. А. Питерских, В. Е. Кириченко, М. Г. Первова, В. В. Кандакова // *Заводская лаборатория: Диагностика материалов*. 2001. Т. 67, № 8. С. 63–66.
9. Петросян В. С. Диоксины: пугало или реальная угроза // *Природа*. 2000. № 2. С. 13–19.



10. Диоксины в России / Н. А. Ключев, Б. А. Курляндский, Б. А. Ревич, Б. Н. Филатов. М. : Тип. «Нефтяник», 2001. 212 с.
11. Сычев Ю. О химии и жизни в дикой природе // Кают-компания: журн. Рус. географ. общ-ва [сайт]. 2012. № 3. С. 62–67. URL: <http://rgocenter.ru/blog/kayut-kompaniya/o-khimii-i-zhizni-v-dikoy-prirode> (дата обращения: 27.01.2017).
12. ГОСТ 12.1.005-88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны». URL: <http://www.ekan.ru/sites/docs/GOST-12-1-005-88.pdf> (дата обращения: 06.07.2018).
13. СанПиН № 4630-88 «Предельнодопустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно допустимые уровни (ОДУ) вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования». URL: <http://www.cawater-info.net/bk/improvement-irrigated-agriculture/files/sanpin-4630-88.pdf> (дата обращения: 06.07.2018).
14. Трегер Ю. А. СОЗ – стойкие и очень опасные // The Chemical J. 2013. Янв.-февр. С. 30–34.
15. Эртсманн Ж. Обзор существующих технологий уничтожения ПХБ, отличных от сжигания : Отчет Подпрограммы ЮНЕП по химическим веществам // Межорганизационная программа по обоснованному управлению химическими веществами (ИОМС). 2001. Вып. 1. 59 с.
16. Способ термохимического обезвреживания высокотоксичных веществ и устройство для его осуществления : Пат. 2005519. Российская Федерация, МПК<sup>3</sup> А62D3/00 / заявитель и патентообладатель А. И. Папуша (RU). № 5050529/23 ; заявл. 19.05.1992 ; опубл. 15.01.1994 // Изобретения. Полезные модели. № 1. С. 36.
17. Горбунова Т. И., Салоутин В. И., Чупахин О. Н. Химические методы превращений полихлорбифенилов // Успехи химии. 2010. Т. 79, № 6. С. 565–586.

## Глава 1

### **Химические методы превращений полихлорированных бифенилов: обзор научных достижений**

В данной главе представлен обзор мировых достижений в области химической модификации конгенов ПХБ и их технических смесей.

В опубликованном ранее обзоре, 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 этих токсичных отходов [1]. Выбор конкретных методик воздействия на конгены 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 нем, достаточно разнообразны: пиролиз, окислительные методы, дехлорирование, восстановительное дехлорирование (гидродехлорирование), фотолиз, радиолиз, электрохимические и биотехнологические методы и др.

Приоритетное положение среди методов уничтожения 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» [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 в процессе сжигания позволяют уничтожать таким способом сравнительно небольшие партии высококонцентрированных ПХБ. И вряд ли только пиролизом можно избавиться от всех произведенных 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 отли-

чаются 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 и каталитических систем. Методы дехлорирования ПХБ, результатом которых является образование новых С–С-связей, получили 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 современного аналитического контроля (в основном ГХ-МС) над протеканием побочных процессов образования ПХДД и ПХДФ.

### 1.1. Восстановительное дехлорирование (гидродехлорирование)

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

#### 1.1.1. Гидрохлорирование 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 С и SiO<sub>2</sub>) [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).

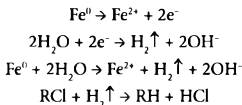


Схема 1.1. Гидродехлорирование хлорароматических соединений в присутствии Pd-катализаторов, наполненных железом

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

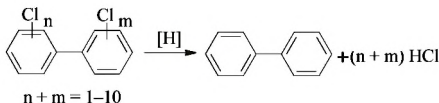


Схема 1.2. Образование бифенила

#### 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  $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}^1$ ,  $\text{Pd}_{(10\%)} / \text{C}^2$  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).

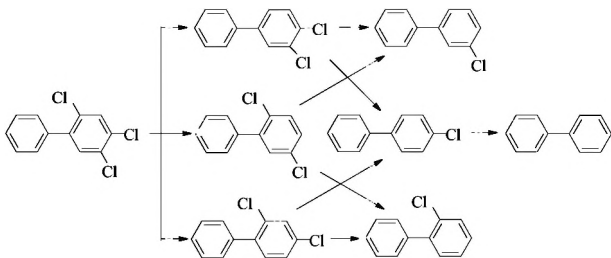


Схема 1.3. Предположительные пути гидродехлорирования 2,4,5-трихлорбифенила (ПХБ 29)

Наибольший эффект в реакции гидродехлорирования ПХБ 29 и ПХБ 9 достигается при температуре 60 °С и/или при воздействии на реакционную массу мультиточастотным 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.

Применение катализаторов Pd на инертном носителе для гидродехлорирования реальных смесей ПХБ представлено на примере коммерческого продукта «Арохлор 1254» в присутствии  $\text{Pd}_{(5\%)} / \text{C}$  или  $\text{Pd}_{(5\%)} / \text{SiO}_2$  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

<sup>1</sup> Водород образуется при разложении  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ .

<sup>2</sup> Здесь и далее указано процентное содержание Pd или других металлов по массе.

давлении, что, безусловно, повышает рейтинг реализованных в исследовании экспериментальных методик. Степень дехлорирования субстратов установлена с помощью ион-селективного электрода на  $\text{Cl}^-$ , 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 °C, а для твердого ПХБ 209 – 230 °C [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].

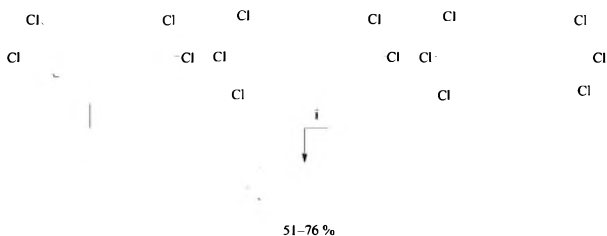
Каталитическая активность Pd-содержащих катализаторов, представленных в исследовании [7], оценивается в сравнении с модифицированными катализаторами на основе Ni. Отмечается, что все используемые катализаторы представляют собой пористые структуры с размерами пор от 10 до 50 нм. Наличие таких пор позволяет более эффективно осуществить гидродехлорирование ПХБ из-за их способности к адсорбции и десорбции находящегося в реакционной массе водорода. Экспериментальные данные дают возможность 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 успешный пример гидродехлорирования ПХБ, в том числе технических, представлен результатами работы [8]. Восстановитель-

ное 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  $\text{Et}_3\text{N}$ . Введение в реакцию массу  $\text{Et}_3\text{N}$  определяется необходимостью связывания выделяющегося в ходе реакции  $\text{HCl}$ . 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 15 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; гексахлорированный: ПХБ 169) протекает полное гидродехлорирование, и хроматографический выход бифенила составляет 100 %.

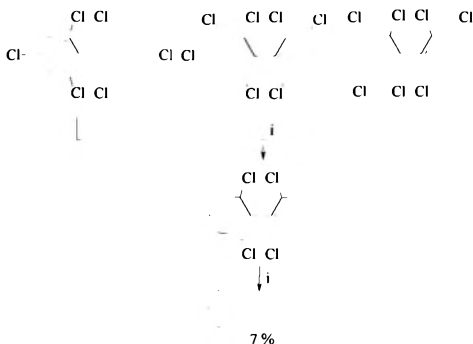
Особое внимание в работе [8] уделено гидродехлорированию наиболее токсичных копланарных конгенов ПХБ 77, ПХБ 126 и ПХБ 169, не содержащих атомы хлора в *орто*-положениях 2-, 2'-, 6- и 6'- (схема 1.4). Попытки выделения бифенила из реакционных масс приводят к выходу целевого продукта в количестве 51–76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



i : 10 % Pd (10 мас. %),  $\text{Et}_3\text{N}$ , MeOH,  $\text{H}_2$ , 1 ч.

Схема 1 4 Предположительные пути гидродехлорирования 3, 3', 4, 4'-тетрахлорбифенила (ПХБ 77), 3, 3', 4, 4', 5-пентахлорбифенила (ПХБ 126) и 3, 3', 4, 4', 5, 5'-гексахлорбифенила (ПХБ 169)

Иное поведение в процессе восстановительного дехлорирования демонстрируют полностью *орто*-замещенные конгены 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).



i: 10 % Pd/C (10 мас. %), Et<sub>3</sub>N, MeOH, H<sub>2</sub>.

Схема 1.5. Предположительные пути гидродехлорирования 2, 2', 4, 4', 6, 6'-гексахлорбифенила (ПХБ 155), 2, 2', 3, 3', 4, 6, 6'-гептахлорбифенила (ПХБ 176) и 2, 2', 3, 3', 5, 6, 6'-гептахлорбифенила (ПХБ 179)

В то же время образование ПХБ 54 при производстве технических ПХБ является затрудненным процессом из-за стерических эффектов [8]. Следовательно, вероятность нахождения ПХБ 54 в коммерческих ПХБ ничтожно мала, и предложенная методика гидродехлорирования позволяет осуществлять практически полную детоксикацию технических смесей ПХБ.

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

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<sub>(3,2–4%)</sub>-или Rh<sub>(3,8–5,9%)</sub>-катализаторов и Et<sub>3</sub>N. Реакция протекает в автоклаве (90 °C, 0,5 МПа, 12 ч). ГХ анализ выделенных после реакции смесей показывает конверсию исходных ПХБ в 99 %, основным продуктом взаимодействия является бифенил.

#### 1.1.1.2. Комплексы Pd и активных металлов

Обзор работ, посвященных гидродеchlorированию 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 (соразвителей) 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 гидродеchlorирования 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 ~ 10<sup>-6</sup> м) и наноразмерного Fe в процессе гидродеchlorирования ПХБ показывает целесообразность применения первого катализатора по причине более высокой скорости химической реакции, чем в случае использования Fe-катализатора [13].

Для осуществления гидродеchlorирования 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, способствующие 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  $\text{Pd}_{(0,585\%)} / \text{Fe}$  установлен несколько иной порядок реакционной способности конгенов, в отличие от вышеописанного [5; 6]: *пара*- > *мета*- > *орто*- [14]. Отмечается, что при концентрации MeOH в смеси более 10% (по объему) скорость гидродехлорирования ПХБ резко падает. Огромное влияние на процесс 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, замедляется образование водорода, 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 исчерпывающей конверсии исходных ПХБ [14]. Результаты этого исследования базируются на использовании  $\text{Pd}^0$ , полученного восстановлением из раствора  $(\text{MeCO}_2)_2\text{Pd}$  в EtOH и нанесенного на поверхность активированного Fe. Расход  $\text{Pd}_{(0,385\%)} / \text{Fe}$  в данном случае является значительным: для восстановительного дехлорирования  $(2-19) \cdot 10^{-6}$  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  $\text{Pd}_{(10\%)} / \text{Fe}$ . Подобные данные представлены в работе [13]. В обоих случаях авторы используют сильно разбавленные растворы конгенов ПХБ [12; 13].

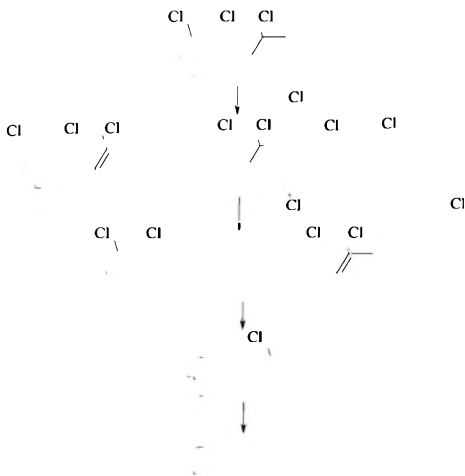


Схема 1.6. Предположительные пути гидродехлорирования 2,2',3,5'-тетрахлорбифенила (ПХБ 44)

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%-ю конверсию исходного хлорароматического соединения, результатом реакции является смесь бифенила и низкохлорированных ПХБ [15]. Отметим, что в указанной работе использован наноразмерный Pd.

Методики гидродехлорирования конгенеров 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 продук-

тов реакции, кроме бифенила, не обнаружено. Установлено, что при катализе  $\text{Pd}_{(1\%)} / \text{Mg}$  выход бифенила, полученного из высокохлорированных ПХБ, уменьшается [16]. Аналогичные тенденции проявляются в случае отсутствия в реакционной массе органических растворителей, способствующих солюбилизации исходных ПХБ в водном растворе. Массовые потери бифенила могут быть связаны с летучестью низкомолекулярных продуктов, полученных с участием 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 реакции 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 смеси «Арохлор 1260», адсорбируются на поверхности Pd-катализатора, и дальнейшая реакция замедляется. Материальный баланс реакции с участием «Арохлор 1260» далек от 100 %-го [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. Результатом этого процесса является возникновение новых каталитических систем, способствующих гидродехлорированию хлорароматических соединений. Так, использование серии многокомпонентных катализаторов Pd ( $\text{PdFe}_4/\text{C}$ ,  $\text{Pd}_4\text{Fe}/\text{C}$ ,  $\text{Pd}_4\text{Fe}_2/\text{C}$  и др.) позволяет успешно осуществить восстановительное дехлорирование полихлорбензолов и 2,4,8-трихлордифензофурана [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. Гидродехлорирование 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для полного гидродехлорирования дихлорбифенилов на воздухе (290 °C, H<sub>2</sub>, 3 МПа). Предполагается, что реакция протекает через стадию образования монохлорированных бифенилов (схема 1.7).



Схема 1.7. Предположительные пути гидродехлорирования 2,3-дихлорбифенила (ПХБ 5)

Реакционная способность дихлорконгенов 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  $\text{TiO}_2$  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 %  $\text{O}_2$ , 70 %  $\text{N}_2$ , 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  $\text{O}_2$  протекает исчерпывающее окисление (сгорание) ПХБ и других хлорсодержащих суперэкоотоксикантов [30].

В работе [31] впервые сообщается о применении новой каталитической системы для очистки почвы, загрязненной препаратом «Арохлор 1242». Основу катализатора составляет  $\text{SmI}_2$ , катион которого обладает свойствами восстановителя ( $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ ). Гидродехлорирование ПХБ протекает в инертной атмосфере при комнат-

ной температуре в водном ТГФ с добавлением координирующего агента (ДБУ, ТМГ,  $\text{NEt}_3$ ), полной конверсии технических ПХБ не наблюдается. Наилучший результат (100 %-я 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 биодеградации [31].

Использование восстановительной системы  $[\text{NiCl}_2 - 2,2'\text{-бипиридил (или 1,10-фенантролин)} - \text{Zn}]$  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).

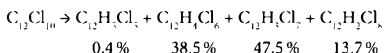


Схема 1.8. Применение восстановительной системы  $[\text{NiCl}_2 - 2,2'\text{-бипиридил (или 1,10-фенантролин)} - \text{Zn}]$  для гидродехлорирования декахлорбифенила (ПХБ 209)

Преимуществами восстановительной системы  $[\text{NiCl}_2 - 2,2'\text{-бипиридил (или 1,10-фенантролин)} - \text{Zn}]$  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. Гидродехлорирование 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  $\text{NaBH}_4$  в среде безводного диглима (соотношение *борогидрид* : *глим* ~ 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* ~ 1 : 2) при температуре 310 °С за 2 ч достигается конверсия в 99 %. Данные примеры показывают, что применение  $\text{NaBH}_4$  для удаления атомов хлора из технических ПХБ является неэффективным и требует высоких температур реакции. В полной мере это относится и к  $\text{LiAlH}_4$  [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  $\text{Ni(II)}$ . 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  $\text{NaNH}$ , ТГФ и *t*-BuOH в инертной атмосфере, в нормальных условиях за 110 ч приводит к 93 %-й 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  $\text{NaNH}$ , раствора  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  в *i*-PrOH в среде инертной атмосферы (Ar) (68 °С, 8 ч) (схема 1.9).

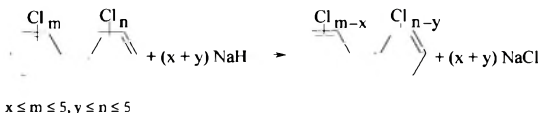


Схема 1.9. Гидродехлорирование полихлорбифенилов  
в присутствии гидрида натрия

Высокая конверсия технических ПХБ («Делор 103») установлена при использовании в качестве катализаторов 2,4-пентандионатов Ni(II) и Co(II) в присутствии  $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_2$  [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 С-3 ароматического кольца;

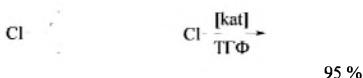
б) селективное положение для разрыва связи С–Cl в тетрахлорбифенилах (ПХБ 41, ПХБ 47, ПХБ 48, ПХБ 49, ПХБ 51 и ПХБ 66) и трихлорбифенилах (ПХБ 17 и ПХБ 28), содержащих два атома хлора в позициях 2 и 4, не может быть определено однозначно;

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 С-3 ароматического кольца;

г) в случае расположения атомов хлора в позициях 2 и 5 преимущественным местом атаки восстановителя является положение при С-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 С–Cl подвергаются исключительно положения при С-3 и С-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 существенно образом отражается на результатах восстановительного деchlorирования ПХБ 15: время реакции – 6 ч, конверсия – 100 %, выход бифенила – 95 % (схема 1.10).



[kat]: Ni–Al кластеры (наночастицы); Условия синтеза кластеров Ni–Al: *t*-BuOH, ТГФ, NaH, Al(асас)<sub>3</sub>, Ni(OAc)<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>.

Схема 1.10. Гидродеchlorирование 4,4'-дихлорбифенила (ПХБ 15) в присутствии кластерного соединения Ni–Al

Не менее продуктивным представляется использование для целей гидродеchlorирования ПХБ-соединений Ni с фосфорсодержащими лигандами [38]. Процедура проведения процесса еще более упрощается: раствор NiCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub> (L – фосфорсодержащий лиганд) в ТГФ вносится в реакционную смесь, содержащую борогидрид (NaBH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), ТГФ и ПХБ. Процесс протекает при комнатной температуре в растворителе, по окончании реакции продукты восстановительного деchlorирования экстрагируются органическими растворителями. Однако если применение такой восстановительной системы для гидродеchlorирования индивидуальных низкоchlorированных конгенов является успешным, то для высокоchlorированных, в том числе технических ПХБ, оно становится неэффективным. Так, восстановительное деchlorирование 2-хлорбифенила (ПХБ 1) 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 де-

калорбифенила (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 = Me<sub>3</sub>P, Et<sub>3</sub>P, Ph<sub>3</sub>P, (EtO)<sub>3</sub>P, (PhO)<sub>3</sub>P, (*орто*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>3</sub>P) [38].

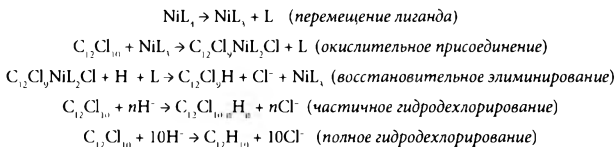


Схема 1.11. Гидродехлорирование декалорбифенила (ПХБ 209) в присутствии каталитической системы никеля

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 (NaBH<sub>4</sub>) в атмосфере водорода (20–40 °С, 3 ч) в присутствии катализатора Ni/C (или Ni–Pd/C) достигнута 95 %-я конверсия исходных ПХБ [39]. Выход бифенила не указан.

Неплохие результаты получены при использовании для целей гидродехлорирования «Арохлор 1016» системы LiCl/NaBH<sub>4</sub> [33]. При этом конверсия технических ПХБ в 99 % достигается при температуре 130 °С в среде тетраглима за 4 ч. Монохлорированные ПХБ 1, ПХБ 2 и ПХБ 3 полностью гидродехлорируются до бифенила в среде диглима [33] (схема 1.12). Установлено, что полнота восстановительного дехлорирования ПХБ с применением системы LiCl/NaBH<sub>4</sub> зависит от растворителя и уменьшается в ряду тетраглим > триглим > диглим.



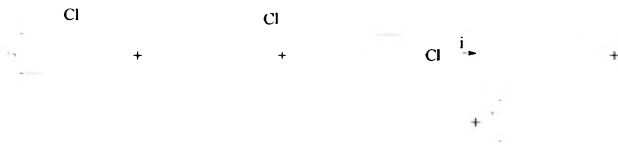
i:  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiCl}$ , диглим,  $130^\circ\text{C}$ .

Схема 1.12. Гидродехлорирование 2-хлорбифенила (ПХБ 1), 3-хлорбифенила (ПХБ 2) и 4-хлорбифенила (ПХБ 3) под действием системы  $\text{LiCl}/\text{NaBH}_4$

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  $\text{Ni}$  Ренея, так как известно, что он является гидридом  $\text{Ni}$  или содержит по крайней мере не менее одного из его гидридов [40]. Также известно, что водород присутствует в  $\text{Ni}$  Ренея не только в виде  $\text{H}^-$ . Формы его связи с металлом различны – от поверхностной адсорбции до образования гидрида. Учитывая относительно низкие стоимостные характеристики  $\text{Ni}$  Ренея по сравнению с описанными выше гидридами и борогидридами и возможность восстановительного дехлорирования им в водной среде, можно утверждать, что 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  $\text{Ni}$  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  $\text{Ni-Al}$  добавлен к смеси одного из конгенов ПХБ в щелочном растворе. Во втором случае (метод Б) щелочной раствор внесен в смесь ПХБ, сплава  $\text{Ni-Al}$  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  $\text{Ni}$  Ренея и температуры процесса [41]. Общее направление гидродехлорирования трех конгенов ПХБ представлено ниже (схема 1.13).



i: Ni Ренея, OH.

Схема 1.13. Гидродехлорирование 2-хлорбифенила (ПХБ 1), 3-хлорбифенила (ПХБ 2) и 4-хлорбифенила (ПХБ 3) под действием никеля Ренея

По данным ГХ, исключительное образование бифенила протекает при использовании 5 и 10% растворов NaOH при температуре реакции 90 °С в условиях метода А и в случае 0.2% раствора NaOH при 60 °С в условиях метода Б. Применение 1% растворов КОН и CsOH при 90 °С в условиях метода Б дает возможность получить со 100%-й конверсией фенилциклогексан. В остальных приведенных экспериментальных примерах наблюдается 100%-я 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. Гидродехлорирование под действием электромагнитного излучения

Воздействие электромагнитного излучения на ПХБ и ПХБ-содержащие материалы, как и прежде, составляет значительную группу исследований. Причем большая их часть 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%-й конверсии ПХБ. Подбор

частоты излучения (длины волны) осуществляется в каждом отдельном случае индивидуально.

Наиболее активно 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  $\text{Ag}^\bullet$  под действием переноса электрона, который генерируется из молекул среды под действием электромагнитного излучения [1]. Стандартной средой для проведения гидродеchlorирования 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 гидродеchlorирование ПХБ протекает по радикально-цепному механизму, подробная схема которого представлена в обзоре [1].

Так, в работе [42] исследовано гидродеchlorирование конгенов ПХБ под действием ультрафиолетового излучения (254 нм), источником которого является ртутная лампа, в растворе NaOH в *i*-PrOH. Ранее этими же авторами было 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-, моноклорбифенила 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  $\pi$ -электронной плотности ароматического кольца на *пара*- и *мета*-атомах хлора ПХБ (схемы 1.14, 1.15).

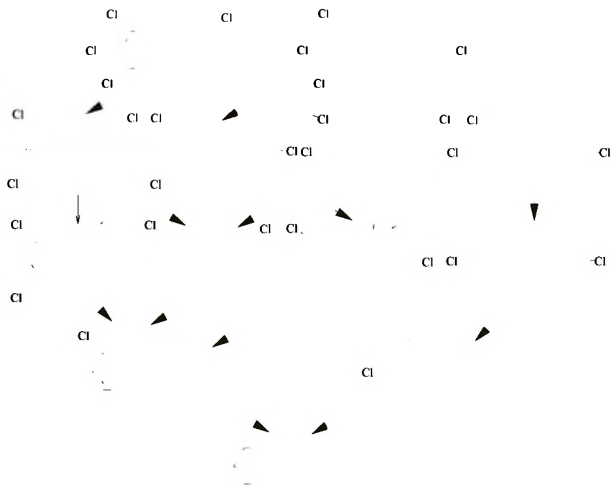


Схема 1.14. Гидродехлорирование 3,3',4,5-тетрахлорбифенила (ПХБ 78) и 3,4,5,4'-тетрахлорбифенила (ПХБ 81) в условиях фотолиза\*

\* Толстыми стрелками указаны главные продукты фотолиза, тонкими – продукты, зарегистрированные в минорных количествах.

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 лампы [44]. Симметричные и копланарные ПХБ проявляют низкую реакционную способность в условиях реакции; восстановительному дехлорированию наиболее подвержены атомы хлора в более замещенных арильных фрагментах; при гидродеchlorировании могут образовываться копланарные ПХБ, увеличивающие токсичность результирующей смеси продуктов.

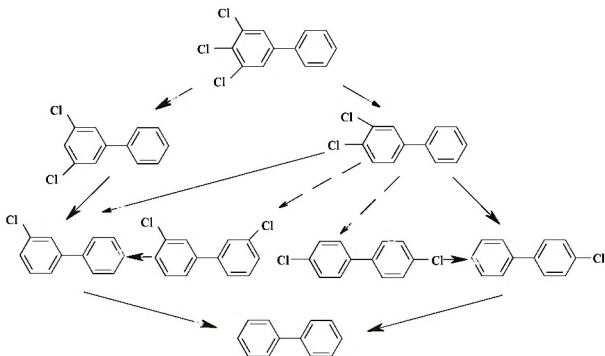


Схема 1.15. Гидродеchlorирование 3,4,5-трихлорбифенила (ПХБ 38) в условиях фотолиза\*

\* Толстыми стрелками указаны главные продукты фотолиза, тонкими – продукты, зарегистрированные в минорных количествах, прерывистыми – трудно реализуемые направления гидродеchlorирования.

Применение смешанных *орто*-, *пара*- и *мета*-замещенных ПХБ позволяет установить следующий ряд реакционной способности конгенов ПХБ: *орто*- > *мета*- > *пара*-; он 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].

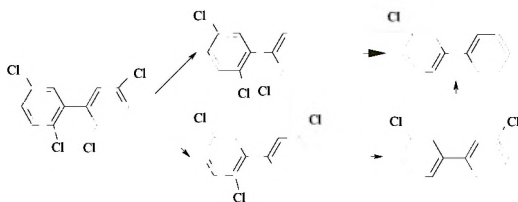


Схема 1.16. Гидродехлорирование 2,2',5,5'-тетрахлорбифенила (ПХБ 52) в условиях фотолиза\*

\* Толстой стрелкой указано трудно реализуемое направление гидродехлорирования.

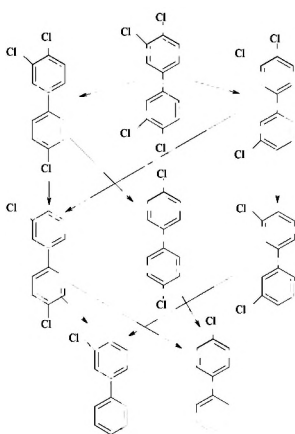


Схема 1.17. Гидродехлорирование 3,3',4,4'-тетрахлорбифенила (ПХБ 77) в условиях фотолиза

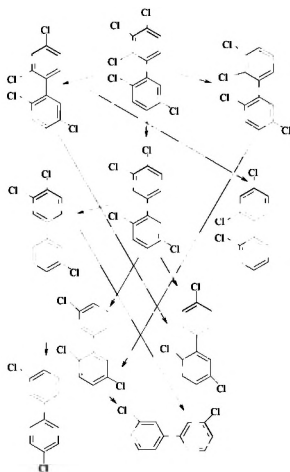


Схема 1.18. Гидродехлорирование 2,2',3,4,5'-пентахлорбифенила (ПХБ 87) в условиях фотолиза

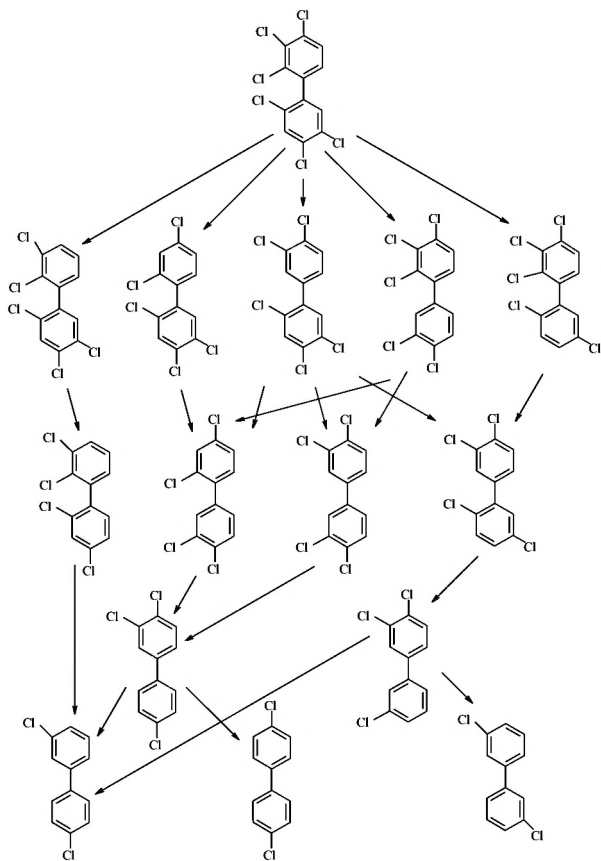


Схема 1.19. Гидродехлорирование 2,2',3,4,4',5'-гексахлорбифенила (ПХБ 138) в условиях фотолиза

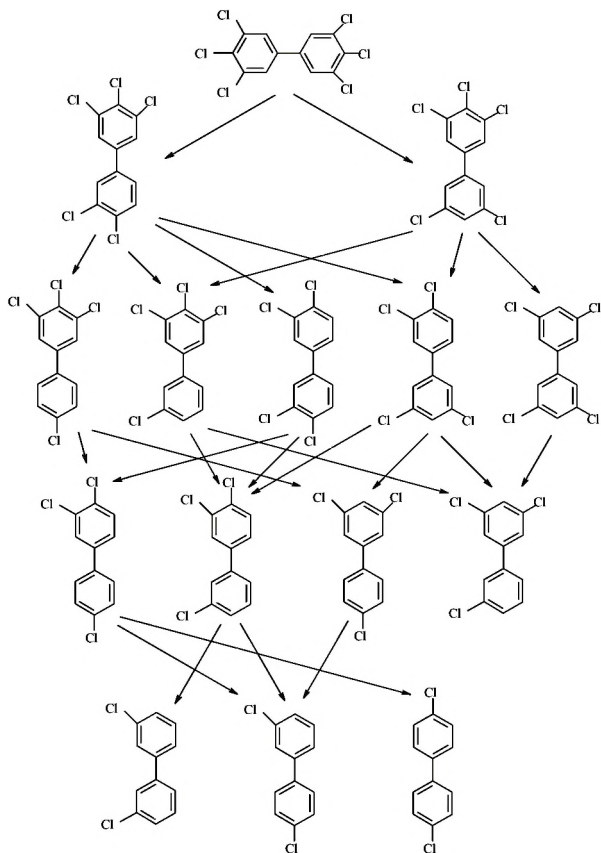


Схема 1.20. Гидродехлорирование 3,3',4,4',5,5'-гексахлорбифенила (ПХБ 169) в условиях фотолиза

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

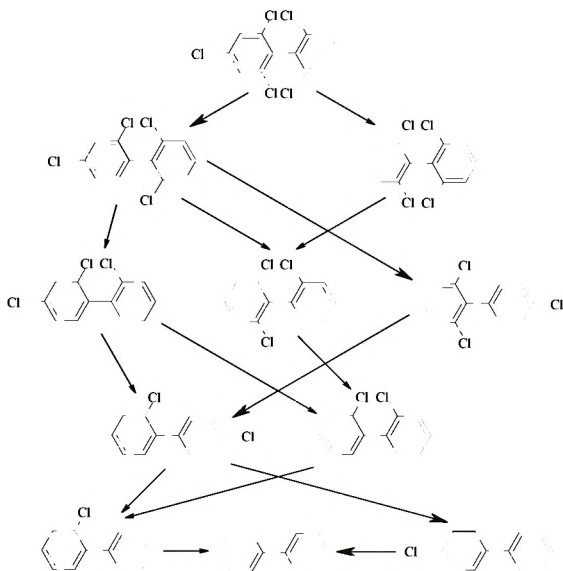


Схема 1.21. Гидродехлорирование 2,2',4,6,6'-пентахлорбифенила (ПХБ 104) в условиях фотолиза\*

\* Толстыми стрелками указаны главные продукты фотолиза, тонкими – продукты, зарегистрированные в минорных количествах.

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).

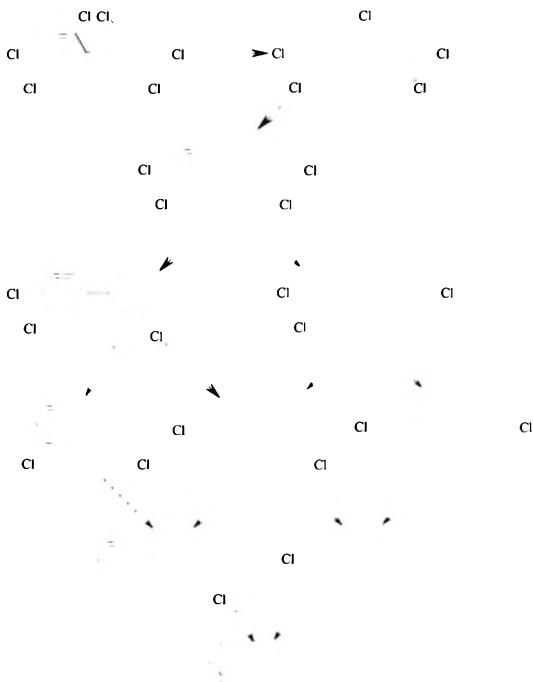


Схема 1.22. Гидродехлорирование 2,2',4,4',5,5'-гексахлорбифенила (ПХБ 153) в условиях фотолиза\*

\* Толстыми стрелками указаны главные продукты фотолиза, тонкими – продукты, зарегистрированные в минорных количествах.

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 дехлорирование технических ПХБ под действием солнечного света способствует образованию копланарных ПХБ, обладающих повышенной токсичностью, что может привести к еще большему загрязнению объектов окружающей среды [Там же].

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  $\text{TiO}_2$ , уже применявшийся для детоксикации сточных вод под действием ультразвука [1]. В обзоре [47] представлены основные достижения использования  $\text{TiO}_2$  как фотокатализатора для обезвреживания хлорароматических соединений, в том числе ПХБ и ПХДД. Активность поверхности  $\text{TiO}_2$  в значительной мере зависит от способа подготовки катализатора.

Успешность применения  $\text{TiO}_2$  для фотохимического гидродехлорирования 2,2',3,4,4',5'-гексахлорбифенила (ПХБ 138) показана в работе [48]. Предварительно  $\text{TiO}_2$  обрабатывают минеральной кислотой (HF), в качестве источника электромагнитного излучения используют ксеноновую лампу (150–900 нм) в сравнении с ультрафиолетовой. После анализа продуктов реакции было установлено, что восстановительное дехлорирование ПХБ 138 протекает быстрее в присутствии ксеноновой лампы (в 1.3–1.6 раза), 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 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 – пара – 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 низдохлорированные конгенеры. Сведения 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, Et<sub>3</sub>N в условиях γ- или ультрафиолетового излучения конверсия ПХБ в составе трансформаторного масла за 120 ч составляет 90 % [51]. Замена основного агента Et<sub>3</sub>N 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 NH<sub>4</sub>OH.

Обезвреживание ПХБ, находящихся в воде, под действием γ- или ультрафиолетового излучения в присутствии Et<sub>3</sub>N 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 смеси «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, обеспечивающих обезвреживание ПХБ [58; 59]. В случае детоксикации трансформаторных масел применение микроволнового излучения необходимо для быстрого удаления продуктов реакции ПХБ за счет их летучести (испарения).

### 1.1.6. Гидродехлорирование 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).

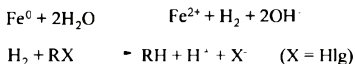


Схема 1.23. Гидродехлорирование полихлорбифенилов в среде субкритической воды в присутствии железа

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 дехлорирование ПХБ, в том числе технических, с высокой степенью конверсии исходных субстратов [60] (схема 1.24).

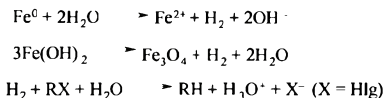


Схема 1.24. Гидродехлорирование полихлорбифенилов в субкритических условиях в среде обескислороженной воды в присутствии железа

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 восста-

новителя. 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 %-я 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 °C 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 смеси «Арохлор 1260» (250 °C, 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 смеси «Арохлор 1254» удается осуществить в присутствии Cu (350 °C, 1 ч, конверсия 99 %) или Al (250 °C, 18 ч, конверсия 95 %). Во всех случаях результирующие смеси содержат набор низкохлорированных конгенов ПХБ, а реакционная способность металлов уменьшается в ряду  $\text{Pb} \approx \text{Cu} > \text{Al} > \text{Zn} > \text{Fe}$ .

Иные маршруты реакций рассматривают исследования, в которых металлы не используются [65–67]. В таких работах применяют либо  $\text{H}_2\text{O}_2$  как окислитель в смеси с MeOH [65], либо соразтворители, 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  (500 °C, 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  $\text{CO}_2$  [65]. Конверсия ПХБ 77 сравнима с конверсией тетрахлорбифенилов, присутствующих в смеси «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, CO<sub>2</sub>, HCl. При этом реакционная способность монохлорированных конгенов увеличивается в ряду ПХБ 1 < ПХБ 2 < ПХБ 3 [66].

Возможность деградации ПХБ под действием K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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 ≥ C<sub>3</sub>. 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 NaHCO<sub>3</sub> 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 CO<sub>2</sub>, 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 CO<sub>2</sub> 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  $\text{CO}_2$  в сравнительно мягких условиях ( $\text{H}_2$ , 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 дидекагексил 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 1.1 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. Данный раздел 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. Дехлорирование 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 конгенерам. 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 бе-

рет на себя функции растворителя. Реакция протекает в инертной атмосфере, результатом является полимерный продукт, не содержащий атомов хлора (схема 1.25).

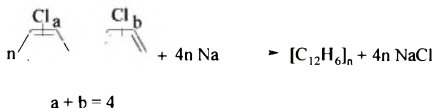


Схема 1.25. Дехлорирование полихлорбифенилов под действием натрия

При изучении маршрутов 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 массами 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 [Там же].

При 60 °C дехлорирование конгенов протекает значительно медленнее, чем при 160 °C, а порядок удаления атомов хлора из структуры конгенов ПХБ является индивидуальным [Там же]. Большей склонностью к дехлорированию в данных условиях обладает наиболее замещенный атомами хлора фенильный фрагмент ПХБ. Причем атом хлора, находящийся между двумя другими атомами хлора, 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*-, наименее – в *мета*- [Там же].

Вывод о предпочтительном вовлечении во взаимодействия *пара*-атомов хлоров в структуре ПХБ установлен на примере реакции 2,2',4,4',5,5'-гексахлорбифенила (ПХБ 153) со сплавом K-Na в среде бензола или циклогексана в инертной атмосфере [76]. Первенство *пара*-атомов хлоров объясняется с позиций 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  $\text{CaCl}_2$  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  $\text{CaCO}_3$ -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 % [Там же] до 99.96 % [79] (по данным ГХ-МС). Результаты идентификации продуктов реакции 4-хлорбифенила (ПХБ 3) с Са представлены на схеме 1.26 (путь а) [Там же], позднее они были уточнены (путь б) [78] (схема 1.26).

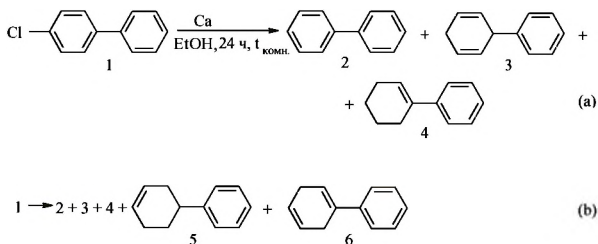


Схема 1.26. Дехлорирование полихлорбифенилов под действием кальция

Возникновение такого разнообразия химических соединений в процессе дехлорирования ПХБ объясняется исходя из множества ва-

риантов образования арильных ион-радикалов, стремящихся к стабилизации за счет быстрого разрыва связи C–Cl [78]. При этом благодаря сравнительно сильному электроноакцепторному эффекту атомов хлора в первую очередь дехлорированию подвергаются ПХБ с большим числом атомов хлора.

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).

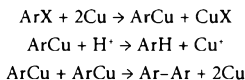


Схема 1.27. Дехлорирование полихлорбифенилов по реакции Ульмана

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 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 СаО (или с водорастворимыми солями сульфокислот). Результатом экзотермической реакции является гидрофобный порошкообразный продукт<sup>3</sup>. 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 восемь месяцев [81].

Практически 100%-я конверсия ПХБ наблюдается при их взаимодействии с СаО, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 СО<sub>2</sub>. Под действием высоких температур хлорированные ароматические углеводороды (ПХБ) разлагаются на простейшие компоненты: HCl, H<sub>2</sub>, алканы и Cl<sub>2</sub>. Газообразные Cl<sub>2</sub> и HCl с оксидами металлов образуют хлориды металлов. Наряду с ними в ходе реакции образуются H<sub>2</sub> и СО, 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 (СОСl<sub>2</sub>), в условиях реакции маловероятно. Однако, учитывая правило трех «Т», можно утверждать, что такие выводы без аналитического контроля являются голословными и необоснованными, 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 в. развитие науки и техники позволило упростить этот процесс и сделать его рядовым в случае ароматических соединений, имеющих атомы галогенов непо-

---

<sup>3</sup> В работе [81] отсутствуют структурные формулы образовавшихся продуктов.

средственно 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 хлор-ароматических субстратах мировая промышленность смогла организовать крупнотоннажные производства полезных для практики продуктов: фенола, анилина, нафтиламина, *орто*- и *пара*-нитроанизола, *пара*-фенетол 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 конгенеров 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 пробле-

матике 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 этой работе, 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. Поскольку 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 было 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).

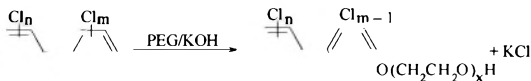


Схема 1.28. Дехлорирование полихлорбифенилов под действием калийной щелочи и полиэтиленгликолей

Необходимо учесть, что эта схема не отражает восприимчивость отдельных конгенов ПХБ к нуклеофильному замещению атомов хлора. По результатам ГХ было установлено, что в условиях процесса протекает замещение лишь одного атома хлора на полиэтиленгликолятную группу [85]. Кинетика данного процесса была 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, полиэфиры полиолов; упрощенная формула – ROH) и изоцианатов  $RN = C = O$  при температуре 25–50 °C. 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 бифениламинизоцианат (в редакции авторов изобретения). Дополнительных сведений о строении полученных соединений авторами не представлено [Там же]. Однако можно предположить, что первоначально происходит взаимодействие ПХБ с полигидроксипроизводными аналогично схеме 2.28, а затем свободные HO-группы вовлекаются в реакцию с изоцианатами [Там же] (схема 1.29).

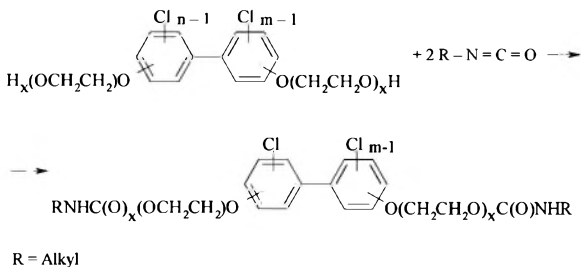


Схема 1.29. Взаимодействие полиэтиленгликолюксипроизводных полихлорбифенилов с изоцианатами

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 (восемь 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, КОН и ПЭГ-600 (100 °С, 2 ч) было установлено, что степень дехлорирования достигает 78% с полной конверсией конгенов, содержащих 7–9 атомов хлора [88]. При увеличении температуры и времени процесса (150 °С, 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  $\geq 6000$  (100 °С, 2 ч) [89]. По окончании процесса в результате анализа экстракта, содержащего непрореагировавшие ПХБ, установлено наличие в нем 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. 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) [90].

При этом истинными катализаторами в реакции карбонилирования являются алкилкобальткарбонильные комплексы, образованные *in situ* из тетракарбонилкобальт-аниона и активатора (схема 1.30).

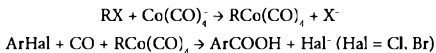


Схема 1.30. Карбонилирование галогенаренов в присутствии модифицированных карбониллов кобальта

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 Co, модифицированного эпоксипроизводными. В исследовании [91] в качестве модификатора представлен пропиленоксид, а карбонилирование индивидуальных конгенов ПХБ протекает в среде CO и MeOH (60 °C, 1 атм)<sup>4</sup> (схема 1.31).

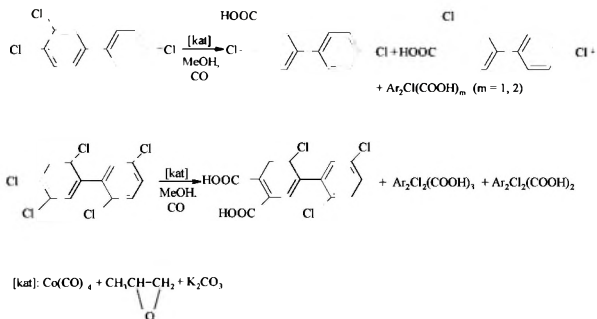


Схема 1.31. Карбонилирование 3,4,4'-трихлорбифенила (ПХБ 37) и 2,2',4,5,5'-пентахлорбифенила (ПХБ 101)

Результаты введения в практику каталитической системы на основе карбонила Co и активатора продемонстрированы в патенте [92]

<sup>4</sup> В работе [91] исследовано карбонилирование 12 конгенов, на схеме 1.31 представлены типовые результаты.

на примере обезвреживания технических ПХБ (марок «Совол» и «Совтол-10»). Карбонилирование ПХБ проводят в атмосфере СО (55–70 °С, 1–3 атм) в среде низших алифатических спиртов, преимущественно МеОН, с использованием карбонатов, гидроксидов, алкоколятов щелочных или щелочноземельных металлов.

Каталитическая система содержит карбонил Со, или соль щелочного или щелочноземельного металла карбонила Со (например,  $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ , или  $\text{KCo}(\text{CO})_4$ ) 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 [92] установлено, что техническая смесь ПХБ в условиях процесса 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 [93].

## 1.3. Окислительные методы

### 1.3.1. Окисление 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  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , способной продуцировать гидроксил-радикал ( $\text{HO}^\bullet$ ) [94; 95]. Поскольку гидроксильные радикалы обладают высокой реакционной способностью, они легко окисляют при комнатной температуре даже очень устойчивые органические соединения, к которым можно отнести хлорароматические продукты (схема 1.32).

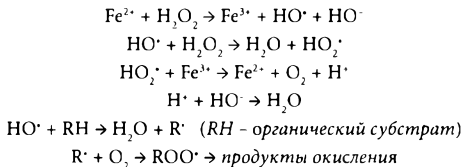


Схема 1.32. Окисление органических соединений под действием реактива Фентона

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 %-го удаления атомов хлора из высокохлорированных ароматических структур [94; 95], а лучшими объектами для обработки смесью  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  и pH реакционной среды [94]. При окислении технических ПХБ на примере смеси «Делор 103» (эквивалента смеси «Арохлор 1248») обнаружено, что наиболее благоприятно на хлорароматический субстрат действует реактив Фентона, приготовленный из 1 ммоль  $\text{FeSO}_4$  и 1 моль  $\text{H}_2\text{O}_2$ , при pH 3.0. Результаты окисления установлены после пятидневного встряхивания смеси «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 [96] на примере смеси «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 [94].

Воздействие реактива Фентона на ПХБ в присутствии MeOH (90 °C) приводит к протеканию двух последовательных процессов: сначала дехлорирования, а затем окисления дехлорированного продукта до  $\text{CO}_2$  [97].

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  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  [98].

Таким образом, можно предположить, что низкохлорированные конгенеры ПХБ под влиянием реактива Фентона первоначально полностью дехлорируются, образуя  $\text{HCl}$  и соединения, содержащие только атомы C и H, которые затем окисляются до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Среднехлори-



рованные 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  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  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 [99].

### 1.3.2. Окисление под действием неорганических персульфатов

Неорганические персульфаты также являются реагентами с высоким окислительным потенциалом. Механизм их действия подробно изучается, поскольку они могут эффективно использоваться для очистки грунтовых вод и загрязненных почв [100]. Благодаря сравнительно простой активации персульфат-аниона в предповерхностных слоях загрязненных объектов образуются активные частицы, способные де-структурировать загрязнители органической природы, в том числе  $\text{CO}_3$ . 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 [101–108]. 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, протекающих при различных температурах (комнатной или повышенной), представлена ниже (схема 1.33) [106; 109; 110].

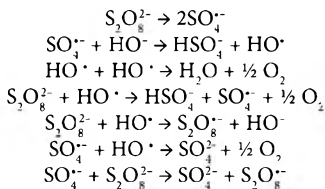


Схема 1.33. Генерирование радикальных частиц из неорганических персульфатов в водных средах

Образование *in situ* широкого ряда активных частиц приводит к протеканию конкурирующих процессов. Обладая сильными окислительными свойствами, сульфат анион-радикал ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) может взаимодействовать с органическими соединениями по трем направлениям. В реакционной массе возможны реализация механизма одноэлектронного переноса от  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  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 [111]. 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 1.34 представлен предположительный механизм трансформации ПХБ под действием неорганического персульфата на примере 2,4,4'-трихлорбифенила.

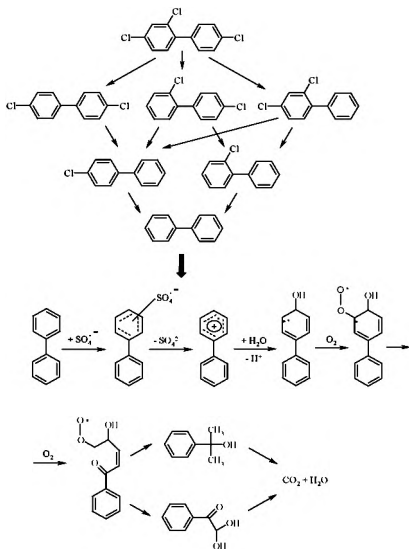


Схема 1.34. Предположительный механизм трансформации 2,4,4'-трихлорбифенила (ПХБ 28) под действием неорганического персульфата

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 конгенеры, как и в случае с реактивом Фентона.

### 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 уже было представлено исследование [48], показывающее эффективность применения обработанного минеральной кислотой  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  в воде является примером окислительной деградации ПХБ [112]. Облучая смесь три- и тетрахлорбифенилов в воде без применения катализа, за 4 ч удается трансформировать лишь 10 % исходных ПХБ [Там же]. Использование же наночастиц  $\text{TiO}_2$  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 [113]. После ультразвукового воздействия на 2-хлорбифенил (ПХБ 1), 4-хлорбифенил (ПХБ 3) и 2,4,5-трихлорбифенил (ПХБ 29), находящиеся 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 электрохимиче-

ских методов переработки хлорароматических продуктов становятся поиски материалов для электродов, электрохимических сред и посредников для увеличения выхода по току.

В условиях электрохимического процесса могут быть осуществлены как процесс окисления, так и восстановительное дехлорирование ПХБ.

В обзоре [114] 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 тех же соединений (при высоком потенциале анода) приводит к образованию  $\text{CO}_2$  и  $\text{Cl}_2$ , но является экономически необоснованным из-за низких выходов по току и высоких энергетических затрат (схема 1.35).

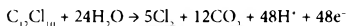


Схема 1.35. Электрохимическое окисление декахлорбифенила (ПХБ 209)

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  $\text{Cl}^-$ . При этом катод, выполненный обычно из Pb, должен иметь высокий потенциал, а электрохимическое восстановление может осуществляться в неводных средах (ДМФА, ДМСО,  $\text{CH}_3\text{CN}$  и др.). С теоретической точки зрения, восстановителем в неводных средах является водород, образовавшийся из растворителя под действием  $\text{Ar}^+$ , перенос которого к хлорароматическому соединению конкурирует с доставкой электронов.

Высокохлорированные ПХБ более склонны к восстановлению в условиях электрохимической реакции и образуют в ее ходе низкохлорированные ароматические и неароматические соединения [114].

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)*) [114; 115]. 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 1.36).

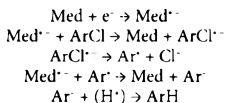


Схема 1.36. Активизация процесса переноса электронов к хлорарену за счет соединений-посредников (*Med*)

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 [116; 117]. Здесь в качестве катодов использованы пористый Pd, модифицированный Ti [116] или Ni [117]. 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) [116].

Результаты электрохимического гидродехлорирования 2-хлорбифенила (ПХБ 1) представлены также в работах [118; 119]. 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 % [118].

Электрохимический процесс с участием стальных электродов в растворе  $H_2SO_4$  можно отнести к модификации окисления ПХБ реактивом Фентона [120]. 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 низохлорированные конгенеры ПХБ с предпочтительным удалением *мета*- и *пара*-атомов хлора [Там же].

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 сильно разбавленных 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  $NO_2$ ,  $CN$ ,  $COR$  ( $R = H, Alk$ ),  $COOH$ ,  $SO_3H$ ,  $SO_3Na$  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 низохлорированных конгенов ПХБ (моно- и дихлорированных), для высокахлорированных такие расчеты неоднозначны, а в случае технических ПХБ – невозможны.

Показательными в этой связи являются работы, посвященные сульфированию технических ПХБ [121; 122].

Сульфирование технической смеси ПХБ (марок «Совтол-10» или «Совол») осуществляется олеумом или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц) при температуре 100–210 °С в течение 18 ч [121]. Впоследствии методика сульфирования была изменена: сульфирование проводят только олеумом при температуре 105–125 °С за 15–150 мин в присутствии катализатора (жидкое стекло) [122]. Полученные сульфопроизводные ПХБ обрабатывают солеобразующим агентом – триэтаноломином формулы  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$  и получают мазеобразные продукты, которые полностью растворяются в воде, являются негорючими, нелетучими и малотоксичными (IV 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* :  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$  равного 1.0 : 2.0 : 0.01 : 4.0) [121].

К сожалению, основным недостатком разрабатываемых в Российской Федерации технологий химической переработки ПХБ является отсутствие достойной 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 [121] 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 [123]. 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  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$ . 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 [124] (соотношение *ПХБ : серный ангидрид в олеуме* равно 1 : 1.1, температура 50–90 °С, 2–2.5 ч). Никакой информации о структурах и составе получаемых продуктов авторами не представлено [121–124], а приведенные результаты не получили практического развития.

\* \* \*

Взаимосвязь химических методов переработки ПХБ, развитых в последнее десятилетие, продуктов реакций и потенциальных путей их использования обобщена на рис. 1.1.

Наиболее успешной группой методов можно признать восстановительное дехлорирование, позволяющее получать бифенил и углеводороды (ароматические и неароматические), являющиеся ценным сырьем.

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 продук-



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



тами 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 замещении в ароматическом ядре, не являются традиционно развиваемыми процессами для обезвреживания ПХБ, но продукты, полученные с помощью данного механизма, 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 не востребо-ванность 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; 125–127].

## Библиографические ссылки

1. Занавескин Л. Н., Аверьянов В. А. Полихлорбифенилы: проблемы загрязнения окружающей среды и технологические методы обезвреживания // Успехи химии. 1998. Т. 67, № 8. С. 788–800.
2. Пат. 2005519 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> A62D3/00. Способ термохимического обезвреживания высокотоксичных веществ и устройство для его осуществления / 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.: Тип. «Нефтяник», 2001. 212 с.
4. Reductive dechlorination for remediation of polychlorinated biphenyls / B.-Z. Wu, H.-Y. Chen, S.-J. Wang et al. // Chemosphere. 2012. Vol. 88. P. 757–768.
5. Noma Y., Ohno M., Sakai S.-I. Pathways for the degradation of PCBs by palladium-catalyzed dechlorination // Fresenius Environ. Bull. 2003. Vol. 12, № 3. P. 302–308.

6. Rodriguez J. G., Lafuente A. A new advanced method for heterogeneous catalyzed dechlorination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in hydrocarbon solvent // *Tetrahedron Lett.* 2002. Vol. 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 et al. // *Fuel.* 2006. Vol. 85, № 3. P. 374–381.

8. Pd/C-catalyzed practical degradation of PCBs at room temperature / A. Kume, Y. Monguchi, K. Hattori et al. // *Appl. Catal. B – Environ.* 2008. Vol. 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 et al. // *Chemosphere.* 2008. Vol. 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 др. // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* 2010. Т. 8, № 4. С. 803–815.

11. Жидкофазное дехлорирование токсичных техногенных продуктов с использованием нанодисперсных палладиевых катализаторов на основе Сибунита / А. В. Мехаев, М. Г. Первова, О. П. Таран и др. // *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 stepwise dechlorination of polychlorinated biphenyls in soil extracts / N. E. Korte, O. R. West, B. G. Liang et al. // *Waster Manage.* 2002. Vol. 22, № 3. P. 343–349.

13. Lowry G. V., Johnson K. M. Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zerovalent iron in a water/methanol solution // *Environ. Sci. Technol.* 2004. Vol. 38, № 19. P. 5208–5216.

14. Fang Y., Al-Abed S. R. Dechlorination kinetics of monochlorobiphenyls by Fe/Pd: Effects of solvents, temperature, and PCB concentration // *Appl. Catal. B – Environ.* 2008. Vol. 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 et al. // *J. Hazard. Mater.* 2008. Vol. 159, № 2/3. P. 483–491.

16. Simultaneous determination of total biphenyl and dichlorodiphenyl-trichloroethane (DDT) by dechlorination with Fe/Pd and Mg/Pd bimetallic particles and flame ionization detection gas chromatography / M. D. Engelman, R. Hutchenson, K. Henschied et al. // *Microchem. J.* 2003. Vol. 74, № 1. P. 19–25.

17. Agarwal S., Al-Abed S. R., Dionysiou D. D. Enhanced corrosion-based Pd/Mg bimetallic system for dechlorination of PCBs // *Environ. Sci. Technol.* 2007. Vol. 41, № 10. P. 3722–3727.

18. Hadnagy E., Rauch L. M., Gardner K. H. Dechlorination of polychlorinated biphenyls, naphthalenes and dibenzo-p-dioxins by magnesium/palladium bimetallic particles // *J. Environ. Sci. Heal. A* 2007. Vol. 42, № 6. P. 685–695.

19. Wu O., Marshall W. D. Approaches to the determination of polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations in soils/sediments by dechlorination to biphenyl // *Int. J. Environ. An. Ch.* 2001. Vol. 80, № 1. P. 27–38.

20. Zahran E. M., Bhattacharyya D., Bachas L. G. Reactivity of Pd/Fe bimetallic nanotubes in dechlorination of coplanar polychlorinated biphenyls // *Chemosphere*. 2013. Vol. 91. P. 165–171.
21. Varanasi P., Fullana A., Sidhu S. Remediation of PCB contaminated soils using iron nano-particles // *Chemosphere*. 2007. Vol. 66, № 6. P. 1031–1038.
22. Escobar I. C. Membrane developed systems for water and wastewater treatment // *Environ. Prog.* 2005. Vol. 24, № 4. P. 355–357.
23. Xu J., Bhattacharyya D. Membrane-based bimetallic nanoparticles for environmental remediation: Synthesis and properties // *Environ. Prog.* 2005. Vol. 24, № 4. P. 358–366.
24. Введение благородного металла как способ повышения каталитической активности Pd/C в гидродегалогенировании экотоксикантов / Е. В. Голубина, Е. С. Локтева, С. А. Качевский и др. // *Зеленая химия*. 2004. С. 215–223.
25. Xu Y. Zhang W.-X. Subcolloidal Fe/Ag particles for reductive dehalogenation of chlorinated benzenes // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. Vol. 39, № 7. P. 2238–2244.
26. Zhang W.-X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview // *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 et al. // *Chemosphere*. 2006. Vol. 65, № 2. P. 183–189.
28. Hydrodechlorination of dichlorobiphenyls over Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by spray-drying method / G. Gryglewicz, M. Stolarski, S. Gryglewicz et al. // *Chemosphere*. 2006. Vol. 62, № 1. P. 135–141.
29. Weber R., Sakurai T. Low temperature decomposition of PCB by TiO<sub>2</sub>-based V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub> catalyst: evaluation of the relevance of PCDF formation and insights into the step of oxidative destruction of chlorinated aromatics // *Appl. Catal. Sect. B – Environ.* 2001. Vol. 34, № 2. P. 113–127.
30. Combustion of chlorinated hydrocarbons in catalyst-coated sintered metal fleece reactors / K. Everaert, M. Mathieu, J. Baeyens et al. // *J. Chem. Technol. Biotech.* 2003. Vol. 78, № 2/3. P. 167–172.
31. Jackman S. A., Knowles C. J., Robinson G. K. SACRED – a novel catalytic process for the environmental remediation of polychlorinated biphenyls (PCBs) // *Chemosphere*. 1999. Vol. 38, № 8. P. 1889–1900.
32. Трухин Д. В., Адонин Н. Ю., Стариченко В. Ф. Дехлорирование полихлорароматических соединений под действием восстановительной системы NiCl<sub>2</sub> – 2,2-бипиридил (или 1,10-фенантролин) – Zn // *Журн. органич. химии*. 2000. Т. 36, № 8. С. 1261–1262.
33. Pittman C. U., Yang C. Dechlorination of polychlorobiphenyls using NaBH<sub>4</sub> and NaBH<sub>4</sub>/LiCl at 120–310 °C in glyme solvents // *J. Hazard. Mater.* 2001. Vol. 82, № 3. P. 299–311.
34. Лунин В. В., Локтева Е. С. Каталитическое гидродегалогенирование органических соединений // *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 et al. // *Tetrahedron*. 2000. Vol. 56, № 27. P. 4765–4768.
36. A practice approach to the degradation of polychlorinated biphenyls in transformer oil / W. Wu, J. Xu, H. Zhao et al. // *Chemosphere*. 2005. Vol. 60, № 7. P. 944–950.

37. Catalyzed dehalogenation of Delor 103 by sodium hydridoaluminate / J. Hetflejš, M. Czakoová, R. Reřicha et al. // *Chemosphere*. 2001. Vol. 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 et al. // *J. Organomet. Chem.* 2000. Vol. 600, № 1/2. P. 63–70.
39. Пат. 2100338 Российская Федерация, МПК<sup>\*</sup> 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. 2. С. 277.
40. Бартошевич Р., Мечниковская-Столярчик В., Опшондек Б. Методы восстановления органических соединений / 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 et al. // *Tetrahedron Lett.* 1998. Vol. 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 et al. // *Chemosphere*. 2000. Vol. 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 et al. // *Chemosphere*. 1997. Vol. 35, № 12. P. 2891–2897.
44. Miao X.-S., Chu S.-G., Xu X.-B. Degradation pathways of PCBs upon UV irradiation in hexane // *Chemosphere*. 1999. Vol. 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 et al. // *Chemosphere*. 2003. Vol. 51, № 8. P. 775–784.
46. Photolysis of polychlorinated biphenyls on octadecylsilylated silica particles / T. Oida, J. R. Barr, K. Kimata et al. // *Chemosphere*. 1999. Vol. 39, № 11. P. 1795–1807.
47. Photocatalytic decomposition on nano-TiO<sub>2</sub>; Destruction of chloroaromatic compounds / S.-Y. Lu, D. Wu, Q.-L. Wang et al. // *Chemosphere*. 2011. Vol. 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 et al. // *J. Hazard. Mater.* 2006. Vol. 136, № 3. P. 902–910.
49. Effect of photosensitizer diethylamine on the photodegradation of polychlorinated biphenyls / Y.-J. Lin, L.-S. Teng, A. Lee et al. // *Chemosphere*. 2004. Vol. 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 et al. // *Chemosphere*. 2004. Vol. 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 et al. // *Environ. Sci. Technol.* 2003. Vol. 37, № 24. P. 5773–5777.

52. Singh A., Kremers W. Radiolytic dechlorination of polychlorinated biphenyls using alkaline 2-propanol solutions // *Rad. Phys. Chem.* 2002. Vol. 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 et al. // *Environ. Sci. Technol.* 2003. Vol. 37, № 17. P. 3808–3815.
54. Ionizing radiation induced degradation of tetrachlorobiphenyl in transformer oil / M. Chaychian, J. Silverman, M. Al-Sheikhly et al. // *Environ. Sci. Technol.* 1999. Vol. 33, № 14. P. 2461–2464.
55. Jacher A., Achari G., Langford C. H. Photodechlorination of Aroclor 1254 in a pilot-scale flow through photoreactor // *J. Environ. Eng.* 2007. Vol. 133, № 6. P. 646–654.
56. Liu X., Yu G. Combined effect of microwave and activated carbon on the remediation of polychlorinated biphenyl-contaminated soil // *Chemosphere.* 2006. Vol. 63, № 2. P. 228–235.
57. Liu X., Yu G., Han W. Granular activated carbon adsorption and microwave regeneration for the treatment of 2,4,5-trichlorobiphenyl in simulated soil-washing solution // *J. Hazard. Mater.* 2007. Vol. 147, № 3. P. 746–751.
58. Liu Y. G. Micro-wave heating desorption / alkyl catalytic decomposition treatment method for polychlorinated biphenyl in soil // Patent № 1850371 (CN). 2006. [Chem. Abstr. 2006. Vol. 145. 470965].
59. Treatment method for polluted oil / I. Koichi, I. Masayuki, F. Koji et al. // Patent № 2006116027 (JP). 2006. [Chem. Abstr. 2006. Vol. 144. 439066].
60. Hinz D. C., Wai C. M., Wenclawiak B. W. Remediation of a nonachloro biphenyl congener with zero-valent iron in subcritical water // *J. Environ. Monitor.* 2000. Vol. 2, № 1. P. 45–48.
61. Synthesis of nanoscale reaction pits network on zerovalent iron powder surface / C. Li, Y. Chen, K. Chui et al. // *Surface Sci.* 2006. Vol. 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 et al. // *Environ. Sci. Technol.* 1999. Vol. 33, № 8. P. 1307–1310.
63. Yak H. K., Lang O., Wai C. M. Relative resistance of positional isomer of polychlorinated biphenyls toward reductive dechlorination by zerovalent iron in subcritical water // *Environ. Sci. Technol.* 2000. Vol. 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 et al. // *Environ. Sci. Technol.* 2003. Vol. 37, № 24. P. 5757–5762.
65. Anitescu G., Talvarides L. L. Methanol as a cosolvent and rate-enhancer for the oxidation kinetics of 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl decomposition in supercritical water // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. Vol. 41, № 1. P. 9–21.
66. Anitescu G., Talvarides L. L., Munteanu V. Decomposition of monochlorobiphenyl isomer in supercritical water in the presence of methanol // *Am. Inst. Chem. Eng. (AIChE).* 2004. Vol. 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 et al. // *Chem. Eng. J.* 2010. Vol. 165. P. 170–174.
68. Akiyama F. Degradation of polychlorobiphenyls with potassium carbonate in supercritical water // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 2003. Vol. 76. P. 567–568.

69. Chemical decontamination of PCB-contaminated soil / S. Taniguchi, A. Mirakami, M. Hosomi et al. // *Chemosphere*. 1997. Vol. 34, № 5/7. P. 1631–1637.

70. Wu O., Majid A., Marshall W. D. Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyl compounds in supercritical dioxide // *Green Chem*. 2000. Vol. 2, № 4. P. 127–132.

71. Yuan T., Majid A., Marshall W. D. Detoxification of aryl-organochlorine compounds by catalytic reduction in supercritical carbon dioxide // *Green Chem*. 2003. Vol. 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 et al. // *Chemosphere*. 2014. Vol. 109. P. 28–33.

73. Reaction kinetics analysis of the dechlorination process of PCBs by sodium dispersion process / H. Huang, N. Kobayashi, M. Hasatani et al. // *Chem. Eng. Sci*. 2007. Vol. 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 et al. // *Chemosphere*. 2007. Vol. 68, № 5. P. 871–879.

75. Enabling technologies for the rapid dechlorination of polychloroarenes and PCBs / G. Cravotto, D. Garella, L. Beltramo et al. // *Chemosphere*. 2013. Vol. 92. P. 299–303.

76. Dechlorination of hexachlorobiphenyl by using potassium-sodium alloy / K. Miyoshi, T. Nishio, A. Yasuhara et al. // *Chemosphere*. 2000. Vol. 41, № 6. P. 819–824.

77. Seok J., Seok J., Hwang K. Y. Thermo-chemical destruction of polychlorinated biphenyls (PCBs) in waste insulating oil // *J. Hazard. Mater*. 2005. Vol. 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 et al. // *Environ. Sci. Technol*. 2004. Vol. 38, № 4. P. 1216–1220.

79. Dehalogenation of aromatic halides using metallic calcium in ethanol / Y. Mitoma, S. Nagashima, C. Simion et al. // *Environ. Sci. Technol*. 2001. Vol. 35. P. 4145–4148.

80. Dechlorination of polychlorinated biphenyls, dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans on fly ash / J. Stach, V. Pekárek, R. Grabic et al. // *Chemosphere*. 2000. Vol. 41, № 12. P. 1881–1887.

81. Пат. 2233829 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C07C17/38, C07C15/12, C07C15/14, A62D3/00. Способ обезвреживания полихлорбифенилов / Г. В. Мигулин.; 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. 3. С. 444.

82. Пат. 2200601 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> 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. 2. С. 270.

83. Ворожцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М. : Госхимиздат, 1955. 839 с.

84. McGraw M. G. The PCB problem: separating fact from fiction // *Electrical World*. 1983. Vol. 197, № 2. P. 49–72.
85. De Filippis P., Chianese A., Pochetti F. Removal of PCBs from mineral oils // *Chemosphere*. 1997. Vol. 35, № 8. P. 1659–1667.
86. De Filippis P., Scarsella M., Pochetti F. Dechlorination of polychlorinated biphenyls: A kinetic study of removal of PCBs from mineral oils // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. Vol. 38, № 2. P. 380–384.
87. Пат. 2266890 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> 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. 1. 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 et al. // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2007. Vol. 28, № 4. P. 520–528.
89. Solvent extraction and tandem dechlorination for decontamination of soil / P. Nam, S. Kapila, Q. Liu et al. // *Chemosphere*. 2001. Vol. 43, № 4/7. P. 485–491.
90. Destruction of PCBs and other polyhalogenated polyaromatic compounds via carbonylation on a modified cobalt catalyst / V. P. Boyarsky, T. E. Zhesko, S. A. Lanina et al. // *Organohal. Comp.* 2001. Vol. 54. P. 226–229.
91. Карбонилирование полихлорбифенилов с использованием катализатора на основе карбонила кобальта, модифицированного пропиленоксидом / С. А. Ланина, В. П. Боярский, Т. Е. Жеско и др. // *Журн. органич. химии*. 2008. Т. 78, № 1. С. 134–139.
92. Пат. 2215729 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> 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. 3. С. 464.
93. Исследование смеси сложных эфиров полихлорбифенилкарбоновых кислот методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии / М. Г. Первова, М. А. Саморукова, А. В. Мехаев и др. // *Аналитика и контроль*. 2011. Т. 15, № 2. С. 222–232.
94. Fenton's type reaction and chemical pretreatment of PCBs / K. Dercová, B. Vrana, R. Tandlich et al. // *Chemosphere*. 1999. Vol. 39, № 15. P. 2621–2628.
95. Degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins in aqueous solution by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system / H. Katsumata, S. Kaneco, T. Suzuki et al. // *Chemosphere*. 2006. Vol. 63, № 4. P. 592–599.
96. Catalyzed hydrogen peroxide treatment of polychlorinated biphenyls contaminated sandy soil / M. A. Manzano, J. A. Perales, D. Sales et al. // *Water. Air. Soil. Poll.* 2004. Vol. 154, № 1/4. P. 57–69.
97. Catalytic degradation of polychlorinated biphenyls at low temperature / D.-K. Lee, E.-S. Byun, I.-C. Cho et al. // *Stud. Surf. Catal.* 2000. Vol. 130B. P. 1619–1624.
98. Kuo C.-Y., Lo S.-L. Oxidation of aqueous chlorobiphenyls with photo-Fenton process // *Chemosphere*. 1999. Vol. 38, № 9. P. 2041–2051.

99. 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 et al. // *J. Hazard. Mat.* 2014. Vol. 279. P. 579–585.
100. Watts R. J., Teel A. L. Treatment of contaminated soils and groundwater using ISCO // *Pract. Period. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manage.* 2006. Vol. 10. P. 2–9.
101. Rate constants and mechanism of reaction of  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  with aromatic compounds / P. Neta, V. Madhavan, H. Zemel et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. Vol. 99. P. 163–164.
102. Eberhardt M. K., Fuentes-Aponte A. Formation of OH radicals from radical cations of some substituted benzenes in aqueous solutions at 80 °C and at room temperature. Effect of oxygen // *J. Org. Chem.* 1983. Vol. 48. P. 3444–3448.
103. Minisci F., Citterio A. Electron-transfer processes: peroxydisulfate, a useful and versatile reagent in organic chemistry // *Acc. Chem. Res.* 1983. Vol. 16. P. 27–32.
104. Reaction of sulfate and phosphate radicals with  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotoluene / J. A. Rosso, P. E. Allegretti, D. O. Mártire et al. // *J. Chem. Org. Perkin Trans.* 1999. № 2. P. 205–210.
105. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion / C. Liang, C. J. Bruell, M. C. Marley et al. // *Chemosphere.* 2004. Vol. 55. P. 1225–1233.
106. Liang C., Wang Z. S., Bruell C. J. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures // *Chemosphere.* 2007. Vol. 66. P. 106–113.
107. Anipsitakis G. P., Dionysiou D. D., Gonzalez M. A. Cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds. Implications of chloride ions // *Environ. Sci. Technol.* 2006. Vol. 40. P. 1000–1007.
108. Rastogi A., Al-Abed S. R., Dionysiou D. D. Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems // *Appl. Catal. B – Environ.* 2009. Vol. 85. P. 171–179.
109. Dogliotti L., Hayon E. Flash photolysis of persulfate ions in aqueous solutions. Study of the sulfate and ozonide radical anions // *J. Phys. Chem.* 1967. Vol. 71. P. 2511–2516.
110. Gonzalez M. C., Martire D. O. Kinetics of O-center-dot- and O-3(center-dot-) in alkaline aqueous-solutions // *Water Sci. Technol.* 1997. Vol. 35, № 4. P. 49–55.
111. Transformation of polychlorinated biphenyls by persulfate at ambient temperature / G.-D. Fang, D. D. Dionysiou, D.-M. Zhou et al. // *Chemosphere.* 2013. Vol. 90. P. 1573–1580.
112. Production mechanism of hydroxylated PCBs by oxidative degradation of selected PCBs using  $\text{TiO}_2$  in water and estrogenic activity of their intermediates / K. Nomiyama, T. Tanizaki, H. Ishibashi et al. // *Environ. Sci. Technol.* 2005. Vol. 39. P. 8762–8769.
113. Zhang G., Hua I. Cavitation chemistry of polychlorinated biphenyls: Decomposition mechanisms and rates // *Environ. Sci. Technol.* 2000. Vol. 34, № 8. P. 1529–1534.
114. Bunce N. J., Merica S. G., Lipkowski J. Prospects for the use of electrochemical methods for the destruction of aromatic organochlorine wastes // *Chemosphere.* 1997. Vol. 35, № 11. P. 2719–2726.
115. Matsunaga A., Yasuhara A. Dechlorination of PCBs by electrochemical reduction with aromatic radical anion as mediator // *Chemosphere.* 2005. Vol. 58, № 7. P. 897–904.



116. Yang, B., Yu G., Huang J. Electrocatalytic reductive dechlorination of 2,4,5-PCB in aqueous solution by palladium-modified titanium mesh as cathode // *Acta Phys. Chim. Sin.* 2006. Vol. 22, № 3. P. 306–311.

117. Yang, B., Yu G., Huang J. Electrocatalytic hydrodechlorination of 2,4,5-trichlorobiphenyl on a palladium-modified nickel foam cathode // *Environ. Sci. Technol.* 2007. Vol. 41, № 21. P. 7503–7508.

118. Fang, Y., Al-Abed S. R. Palladium-facilitated electrolytic dechlorination of 2-chlorobiphenyl using a granular-graphite electrode // *Chemosphere.* 2007. Vol. 66, № 2. P. 226–233.

119. Fang Y., Al-Abed S. R. Electrocatalytic dechlorination of a PCB congener at a palladized granular-graphite-packed electrode: Reaction equilibrium and mechanism // *Appl. Catal. B – Environ.* 2008. Vol. 80, № 3/4. P. 327–334.

120. Iron-mediated of polychlorinated biphenyls in electrochemical peroxidation process (ECP) / M. Arienzo, J. Chiarenzelli, R. Scrudato et al. // *Chemosphere.* 2001. Vol. 41, № 6. P. 1339–1346.

121. Пат. 2076090 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> 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.

122. Пат. 2231518 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C07C17/38, C07C15/12, C07C15/14, B09B3/00. 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. 3. С. 154.

123. 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. 2. С. 503.

124. 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. 2. С. 389.

125. Васильев А. А., Бурукин А. С., Злотин С. Г. Химическая функционализация полихлораненов // *Успехи химии.* 2007. Т. 76, № 10. С. 947–978.

126. Горбунова Т. И., Салоутин В. И., Чупахин О. Н. Химические методы превращений полихлорбифенилов // *Успехи химии.* 2010. Т. 79, № 6. С. 565–586.

127. Полихлорбифенилы : Проблемы экологии, анализа и химической утилизации / Т. И. Горбунова, М. Г. Первова, О. Н. Забелина и др. М. : Красанд, 2011. 400 с.

## Глава 2

### Новые достижения в области реагентных методов переработки ПХБ

В данной главе представлены результаты исследований реагентных методов переработки ПХБ, полученные сотрудниками Института органического синтеза им. И. Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН).

#### 2.1. Идентификация полихлорированных бифенилов

Самыми распространенными коммерческими марками ПХБ в Российской Федерации являются смесь ПХБ с торговым названием «Трихлорбифенил» (ОСТ 6-01-43-79), которая использовалась ранее для заливки в силовые конденсаторы, и смесь ПХБ, именуемая «Совол» (ОСТ-6-01-24-85), применявшаяся в качестве диэлектрической жидкости в трансформаторах [1]. Коммерческая марка ПХБ с торговым названием «Совтол» (ОСТ 6-01-17-85) представляет собой смесь «Совола» и 1,2,3-, 1,2,4-трихлорбензолов.

Основным методом анализа конгенов ПХБ и их смесей является газовая хроматография (ГХ). Распределение индивидуальных конгенов ПХБ в технических смесях под марками «Арохлор» (США), «Клофен» (Германия), «Фенохлор» (Франция), «Канехлор» (Япония), «Делор» (Чехословакия) исследуется уже более двух десятилетий и постоянно совершенствуется [2–7]. Прогресс в анализе конгенов ПХБ связан с применением высокоэффективных капиллярных колонок, многомерной капиллярной хроматографии, масс-спектрометрического детектирования и с использованием в качестве стандартов всех индивидуальных ПХБ [3]. Но до сих пор не найдено универсальных условий, позволяющих разделить все ПХБ в той или иной технической смеси [3; 5; 8].

Для достоверного соотнесения пиков конгенов ПХБ при исследовании смесей «Трихлорбифенил» и «Совол» методами ГХ с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД) и хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) используются одинаковые хроматографические условия (программирование колонки, тип неподвижной фазы (НФ) колонки и др.). Обычно для анализа применяются капиллярные колонки с диметилполисилоксановой НФ, содержащей 5 мас. %

фенильных групп, типа НР-5, ZB-5 и подобных. Выбор такой НФ обусловлен наличием опубликованных данных о порядке удерживания всех 209 конгенов ПХБ на этой фазе [2; 9], о составах технических смесей «Арохлор» [3; 8] и «Канехлор» [7]. Количественная оценка содержания ПХБ проведена с помощью ПИД, достоинством которого является одинаковый отклик детектора к конгенам ПХБ с одинаковым числом атомов хлора, а также хорошее совпадение теоретических и экспериментальных коэффициентов отклика ПИД к конгенам ПХБ [6].

Технические смеси «Трихлорбифенил» и «Совол» представляют собой прозрачные вязкие жидкости желтоватого оттенка, и, по данным элементного анализа (ЭА), содержание в них хлора составляет 43.5 и 52.1 % соответственно. При сравнительном ГХ-МС анализе этих смесей установлено, что смесь «Трихлорбифенил» состоит из ди-, три-, тетра- и пентахлорбифенилов [10], а смесь «Совол» – из три-, тетра-, пента-, гекса- и гептахлорбифенилов [11; 12].

Для облегчения идентификации и расчета содержания конгенов ПХБ использованы как коммерческие образцы, так и синтезированные конгены ПХБ. В качестве коммерческих образцов применены продукты фирмы *Promochem* (Германия) – индивидуальные конгены 2,4,4'-трихлорбифенил (ПХБ 28), 2,5,2',5'-тетрахлорбифенил (ПХБ 52), 2,4,5,2',5'-пентахлорбифенил (ПХБ 101), 2,4,5,3',4'-пентахлорбифенил (ПХБ 118), 2,3,4,2',4',5'-гексахлорбифенил (ПХБ 138), 2,4,5,2',4',5'-гексахлорбифенил (ПХБ 153) и 2,3,4,5,2',4',5'-гептахлорбифенил (ПХБ 180). Дополнительно реакцией конденсации синтезирован ряд моно-, ди-, три-, тетра-, пента- и гексахлорированных конгенов ПХБ.

Полный перечень методов синтеза конгенов ПХБ реакцией арил-арильного сочетания представлен в обзоре [13]. Среди них наиболее распространенными являются реакции Ульмана, Сузуки, Гомберга – Бахмана – Хейя и Кадогана. Если первые два 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. В качестве конгенов ПХБ из соответствующих хлоранилинов и хлорбензолов были синтезированы как индивидуальные ПХБ, так и их смеси (схема 2.1, табл. 2.1). Чистота полученных конгенов подтверждена методами ГХ-ПИД, ГХ-МС и ЭА.

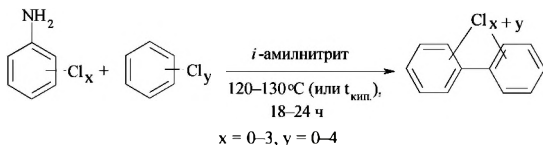


Схема 2.1. Синтез конгенов полихлорбифенилов по реакции Гомберга – Бахмана – Хей

В приложении А представлены масс-спектры конгенов ПХБ, типичных для каждой группы изомеров. Аналитические сведения приведены в соответствии с базой данных NIST05.

Таблица 2.1

**Данные о реагентах и результаты синтеза конгенов ПХБ**

Компоненты конденсации		Синтезированный конгенер ПХБ		
(полихлор)анилин	(полихлор)бензол	номер по ИЮПАК	расположение атомов хлора	содержание, %
3-хлоранилин	бензол	2	3	100
анилин	1,2-дихлорбензол	5	2,3	5
		9	2,5	65
		12	3,4	30
3, 4-анилин	бензол	12	3,4	100
4-хлоранилин	хлорбензол	8	2,4'	53
		13	3,4'	31
		15	4,4'	16
2,4,5-трихлоранилин	бензол	29	2,4,5	100
2,4,6-трихлоранилин	бензол	30	2,5,6	100
4-хлоранилин	1,4-дихлорбензол	31	2,5,4'	100
4-хлоранилин	1,2,4-трихлорбензол	64	2,3,6,4'	38
		63	2,3,5,4'	23
		74	2,4,5,4'	23
		60	2,3,4,4'	13
3,4-дихлоранилин	1,4-дихлорбензол	70	2,5,3',4'	100
2,4,6-трихлоранилин	хлорбензол	50	2,4,6,2'	42
		69	2,4,6,3'	36
		75	2,4,6,4'	22
2,4,5-трихлоранилин	1,4-дихлорбензол	101	2,4,5,2',5'	100

Окончание табл. 2.1

Компоненты конденсации		Синтезированный конгенер ПХБ		
(полихлор)анилин	(полихлор)бензол	номер по ИЮПАК	расположение атомов хлора	содержание, %
3,4-дихлоранилин	1,2,4-трихлорбензол	110	2,3,6,3',4'	38
		107	2,3,4,3',5'	21
		118	2,4,5,3',4'	25
		105	2,3,4,3',4'	13
2,4,5-трихлоранилин	1,2-дихлорбензол	97	2,4,5,2',3'	48
		118	2,4,5,3',4'	51
2,4,5-трихлоранилин	1,2,4-трихлорбензол	149	2,3,6,2',4',5'	21
		146	2,3,5,2',4',5'	21
		153	2,4,5,2',4',5'	34
		138	2,3,4,2',4',5'	22
3,4-дихлоранилин	1,2,3,4-тетрахлорбензол	156	2,3,4,5,3',4'	100
3,4-дихлоранилин	1,2,4,5-тетрахлорбензол	163	2,3,5,6,3',4'	100

При идентификации состава конгенов ПХБ в смесях «Трихлорбифенил» и «Совол» использованы как данные по ГХ анализу конгенов (табл. 2.1), так и литературные данные по анализу смесей «Арохлор 1242», «Арохлор 1254» и др., в которых приводятся порядок удерживания, соотношение пиков и содержание конгенов ПХБ в этих смесях [5; 8]. На рис. 2.1, 2.2 представлены хроматограммы смесей «Трихлорбифенил» и «Совол». Количественная оценка содержания конгенов и групп ПХБ в смесях «Трихлорбифенил» и «Совол» проведена по методу внутреннего стандарта [14], в качестве которого использованы 4,4'-дифторбифенил (ГСО № 8534-2004) и ПХБ 28. Результаты идентификации, расчета содержаний групп и конгенов ПХБ в смесях «Трихлорбифенил» и «Совол» представлены в табл. 2.2–2.4.

На основании полученных данных разработан и утвержден ГСО «Состав раствора «Совола» в гексане» № 7821-2000, аттестованными характеристиками которого являются массовые концентрации ПХБ 52, ПХБ 101, ПХБ 138, ПХБ 153 и суммарная концентрация тетра-, пента- и гексахлорбифенилов.

Таблица 2.2

Данные содержания групп ПХБ в смесях «Трихлорбифенил» и «Совол»

Группа ПХБ	Содержание, %	
	«Трихлорбифенил»	«Совол»
Дихлорбифенилы	14.5	—
Трихлорбифенилы	47.7	2.1
Тетрахлорбифенилы	29.3	19.1
Пентахлорбифенилы	3.8	51.5
Гексахлорбифенилы	< 0.1	17.9
Гептахлорбифенилы	—	1.9

Таблица 2.3

Оценка относительного содержания конгенов ПХБ, входящих в состав смеси «Трихлорбифенил»

Номер конгенера по ИЮПАК	Расположение атомов хлора	Относительное содержание, %
4/10*	2,2'/2,6	2.8
7/9	2,4/2,5	0.3
6	2,3'	0.9
5/8	2,3/2,4'	7.5
19	2,6,2'	1.0
18	2,5,2'	9.1
15	4,4'	3.2
17	2,4,2'	3.1
24/27*	2,3,6/2,6,3'	0.7
16/32*	2,3,2'/2,6,4'	6.2
26	2,5,3'	1.3
25	2,4,3'	0.6
31/28*	2,5,4'/2,4,4'	18.6
20/33*	2,3,3'/3,4,2'	4.7
53	2,5,2',6'	2.6
22	2,3,4'	1.8
51	2,4,2',6'	2.0
45	2,3,6,2'	0.8

Окончание табл. 2.3

Номер конгенера по ИЮПАК	Расположение атомов хлора	Относительное содержание, %
52	2,5,2',5'	2.4
46	2,3,2',6'	2.2
47/48*	2,4,2',4'/2,4,5,2'	2.0
44	2,3,2',5'	2.5
37	3,4,4'	1.3
42	2,3,2',4'	2.8
41/64*	2,3,4,2'/2,3,6,4'	1.2
40	2,3,2',3'	0.3
74	2,4,5,4'	0.7
76/70*	3,4,5,2'/2,5,3',4'	1.0
66/95*	2,4,3',4'/2,3,6,2',5'	2.2/1.4
56/60*	2,3,3',4'/2,3,4,4'	1.0
101	2,4,5,2',5'	0.5
99	2,4,5,2',4'	0.2
97	2,4,5,2',3'	0.1
87	2,3,4,2',5'	0.2
85	2,3,4,2',4'	0.1
110	2,3,6,3',4'	0.6
82	2,3,4,2',3'	0.1
118	2,4,5,3',4'	0.3
105	2,3,4,3',4'	0.2

\* Элюируются совместно.

Таблица 2.4

**Оценка относительного содержания конгенеров ПХБ,  
входящих в состав в смеси «Совол»**

Номер конгенера по ИЮПАК	Расположение атомов хлора	Относительное содержание, %
28	2,4,4'	0.4
33	3,4,2'	0.3
22	2,3,4'	0.2

Окончание табл. 2.4

Номер конгенера по ИЮПАК	Расположение атомов хлора	Относительное содержание, %
52	2,5,2',5'	3.9
49	2,4,2',5'	1.5
47	2,4,2',4'	0.5
44	2,3,2',5'	1.9
41/64*	2,3,4,2'/2,3,6,4'	0.8
74	2,4,5,4'	1.8
70/66*	2,5,3',4'/2,4,3',4'	6.6
95	2,3,6,2',5'	2.6
91	2,3,6,2',4'	0.9
56/60*	2,3,3',4'/2,3,4,4'	2.0
84/92*	2,3,6,2',3'/2,3,5,2',5'	2.1
101	2,4,5,2',5'	6.5
99	2,4,5,2',4'	6.2
97	2,4,5,2',3'	2.6
87	2,3,4,2',5'	3.3
85	2,3,4,2',4'	2.4
110	2,3,6,3',4'	8.2
82	2,3,4,2',3'	1.5
149	2,3,6,2',4',5'	4.0
118	2,4,5,3',4'	11.1
153/132*	2,4,5,2',4',5'/2,3,4,2',3',6'	6.1
105	2,3,4,3',4	4.3
138	2,3,4,2',4',5'	4.9
128	2,3,4,2',3',4'	2.0
156	2,3,4,5,3',4'	0.9
180	2,3,4,5,2',4',5'	0.6
170	2,3,4,5,2',3',4'	0.2

\* Элюируются совместно.



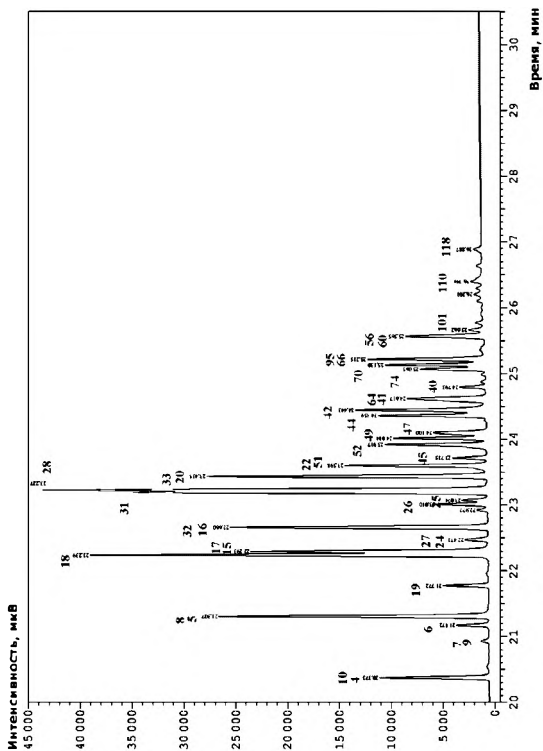


Рис. 2.1. Хроматограмма смеси ПХБ «Трихлорбифенил»\*

\* Номера конгенов ПХБ приведены в соответствии с номенклатурой ИЮПАК и представлены в табл. 2.3.

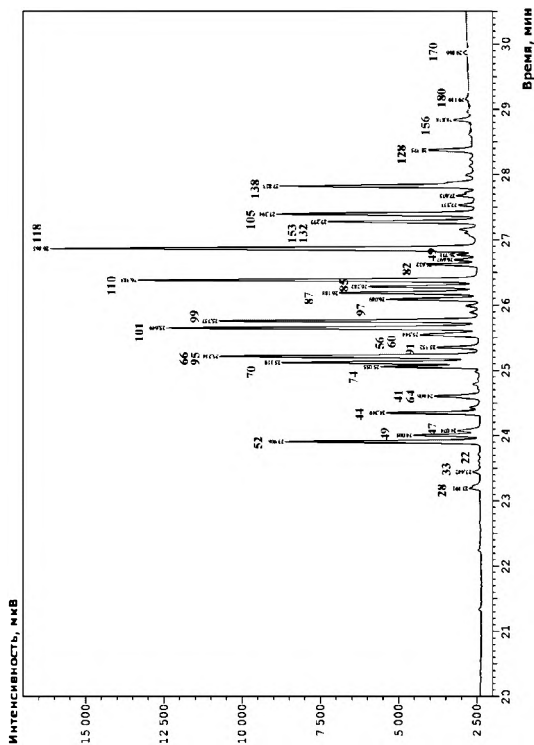


Рис. 2.2. Хроматограмма смеси ПХБ «Совол»\*

\* Номера конгенов ПХБ приведены в соответствии с номенклатурой ИЮПАК и представлены в табл. 2.4.

## 2.2. Полихлорированные бифенилы в реакциях нуклеофильного замещения

### 2.2.1. 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 полиароматичной, 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  $\geq 5$ ), 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  $C_{Ar}-Cl$ -связи [15].

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 [16–19], Раман-спектров [20], токсичности [21] 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 работах [22–24] предпринята попытка прогнозной оценки реакционной способности конгенов ПХБ с помощью дескрипторов, найденных посредством квантово-химических расчетов. Поскольку одним из объектов исследования является смесь «Совол», расчеты выполнены для каждого конгенера этой смеси.

Квантово-химические неэмпирические расчеты проведены с использованием пакета *Gaussian 09* [25]. Оптимизация структур выполнена в приближении теории функционала плотности (DFT) с помощью гибридного потенциала B3LYP в базисе 6-31G(d) в газовой фазе. Достоверность минимума локализованных стационарных точек подтверждена расчетом гессиана: 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 6-31G(d) является вполне адекватным, а выполненные с его использованием расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными для некоторых ароматических субстратов [26–30], в том числе для производных бифенила [31] и ПХБ [21; 32].

Для оценки реакционной способности конгенов ПХБ смеси «Совол» в реакции нуклеофильного замещения выбраны следующие дескрипторы: энергии граничных орбиталей ( $E_{\text{ВЗМО}}$  и  $E_{\text{НСМО}}$ ), абсолютная химическая жесткость ( $\eta$ ) и глобальный индекс электрофильности ( $\omega$ ). Два последних параметра ( $\eta$  и  $\omega$ ) вычислены по уравнениям (2.1–2.5) [32–37]:

$$\eta = \frac{1}{2} (IP - EA), \quad (2.1)$$

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

$$IP = -E_{\text{ВЗМО}}, \quad (2.2)$$

$$EA = -E_{\text{НСМО}}, \quad (2.3)$$

$$\omega = \mu^2 / 2\eta, \quad (2.4)$$

где  $\mu$  – химический потенциал, эВ

$$\mu = -\frac{1}{2} (IP + EA) \quad (2.5)$$

Рассчитанные значения  $E_{\text{ВЗМО}}$  и  $E_{\text{НСМО}}$  для всех конгенов смеси «Совол» представлены в табл. 2.5. 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 [22–24]. Аналогичные выводы можно сделать и при анализе рассчитанных величин  $\omega$ : 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 [Там же].

Рассчитанные индексы  $\eta$  для конгенов ПХБ показывают, что этот параметр в ряду *три*-, *тетра*-, *пента*-, *гекса*-, *гептахлорбифенилов* возрастает, то есть высокохлорированные конгенеры являются более жесткими кислотами, чем низкохлорированные (табл. 2.5).

Следовательно, взаимодействия высокохлорированных конгенов с жесткими основаниями являются более эффективными, чем реакции жестких оснований с низкохлорированными ПХБ [22–24].

Высокие значения энергетической щели  $\Delta E$  показывают, что внутри каждой молекулы ПХБ происходит четкая локализация избытка электронной плотности на атомах углерода, не связанных с атомами хлора, и поэтому химические реакции конгенов ПХБ с нуклеофильными реагентами можно отнести к зарядово контролируемым процессам (табл. 2.5) [Там же].

На основании рассчитанных дескрипторов можно заключить, что молекулы конгенов ПХБ имеют электрофильную природу. В рамках теории ЖМКО Пирсона [38; 39] их можно отнести к типу жестких кислот. При переходе от низко- к высокохлорированным конгенов значения глобального индекса электрофильности ( $\omega$ ) и абсолютной химической жесткости ( $\eta$ ) возрастают. Направление реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ядре конгенов ПХБ контролируется зарядовым распределением, что обусловлено достаточно большой энергетической щелью ( $\Delta E$ ) между граничными орбиталями.

Таблица 2.5

**Величины  $E_{\text{взмо}}$ ,  $E_{\text{нсмо}}$ ,  $\eta$  и  $\omega$  для конгенов ПХБ смеси «Совол»\***

№ конгенера по ИЮПАК (индексы атомов хлора)	$E_{\text{взмо}}$ , эВ	$E_{\text{нсмо}}$ , эВ	$\Delta E$ , эВ	Абсолютная химическая жесткость, $\eta$ , эВ	Глобальный индекс элек- трофильно- сти, $\omega$ , эВ
<i>Трихлорбифенилы (низкохлорированные конгенеры)</i>					
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
<i>Тетрахлорбифенилы (среднехлорированные конгенеры)</i>					
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

Окончание табл. 2.5

№ конгенера по ИЮПАК (индексы атомов хлора)	$E_{\text{H.M.}}^{\text{H.M.}}$ , эВ	$E_{\text{H.M.}}^{\text{H.M.}}$ , эВ	$\Delta E$ , эВ	Абсолютная химическая жесткость, $\eta$ , эВ	Глобальный индекс элек- трофильно- сти, $\omega$ , эВ
<i>Пентахлорбифенилы (высокохлорированные конгенеры)</i>					
<i>Группа I</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
<i>Группа II</i>					
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
<i>Группа III</i>					
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	2.858
ПХБ 87 (2,3,4,2',5'-)	—6.887	—1.186	5.701	2.851	3.305
ПХБ 105 (2,3,4,3',4'-)	—6.801	—1.539	5.262	2.631	2.937
ПХБ 92 (2,3,5,2',5'-)	—6.915	—1.246	5.669	2.834	
<i>Гексахлорбифенилы (высокохлорированные конгенеры)</i>					
<i>Группа IV</i>					
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
<i>Группа V</i>					
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
<i>Гептахлорбифенилы (высокохлорированные конгенеры)</i>					
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

\* Группы конгенеров 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.

### 2.2.2. 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 ( $\text{MeONa}$ ). Выбор  $\text{MeO}^-$  в качестве нуклеофила обоснован тем, что он относится к жестким основаниям и не оказывает значительного стерического влияния на протекание процесса по механизму  $\text{S}_{\text{N}}2$ . Согласно теории ЖМКО Пирсона [38; 39], взаимодействие между жесткой кислотой (ПХБ) и жестким основанием ( $\text{MeONa}$ ) является эффективным.

Для проведения процессов нуклеофильного замещения выбраны синтезированные конгенеры ПХБ (см. табл. 2.1), которые присутствуют в составе смеси «Совол». Их взаимодействие с  $\text{MeONa}$  представлено на схеме 2.2. Во всех случаях наблюдается 100 %-я конверсия исходных продуктов [40]. Данные о результатах этих взаимодействий суммированы в табл. 2.6.

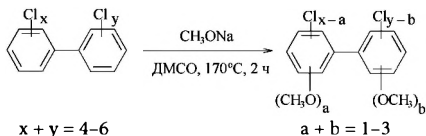


Схема 2.2. Взаимодействие конгенов полихлорбифенилов с метоксидом натрия в среде диметилсульфоксида

Идентификация всех производных проведена методом ГХ-МС при сканировании каждого пика хроматограмм в условиях электронной ионизации (70 эВ) по полному ионному току в диапазоне масс 20–1000 а. е. м.

В табл. 2.6 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 с ГХ колонки.

Анализ данных показывает, что реакция конгенов ПХБ с  $\text{MeONa}$  протекает неселективно даже с участием индивидуальных соединений (табл. 2.6). Во всех случаях выделены многокомпонентные смеси метоксипроизводных.

Основными продуктами реакций для ПХБ 70, ПХБ 101 и смесей ПХБ 97, ПХБ 118 и ПХБ 64, ПХБ 63, ПХБ 74, ПХБ 60 являются моно- и диметоксипроизводные (табл. 2.6). Для индивидуального гексахлорбифенила ПХБ 156 после взаимодействия с MeONa характерно образование моно-, ди- и триметоксипроизводных, а для гексахлорбифенила ПХБ 163 – только ди- и триметоксипроизводных. Конгенеры смеси ПХБ 110, ПХБ 107, ПХБ 118, ПХБ 105 в условиях реакции подвергаются более глубокому метоксилированию, образуя смесь ди- и триметоксипроизводных, а смесь ПХБ 149, ПХБ 146, ПХБ 153, ПХБ 138 после реакции, кроме ди- и триметоксипроизводных, содержит еще и монометоксипроизводные (рис. 2.3–2.6).

Таблица 2.6

**Данные конгенов ПХБ\* и продуктов их реакции с MeONa**

Конгенер ПХБ, участвующий в реакции, %	Тип метоксипроизводных, содержание, %
<b>ПХБ 70 (100 %)</b>	$C_{12}H_6Cl_3(OCH_3)_1$ , 27.9; $C_{12}H_5Cl_2(OCH_3)_2$ , 72.1
<b>ПХБ 101 (100 %)</b>	$C_{12}H_5Cl_1(OCH_3)_1$ , 87.2; $C_{12}H_4Cl_2(OCH_3)_2$ , 12.8
<b>ПХБ 156 (100 %)</b>	$C_{12}H_5Cl_3(OCH_3)_1$ , 62.9; $C_{12}H_4Cl_1(OCH_3)_2$ , 15.2; $C_{12}H_3Cl_4(OCH_3)_3$ , 21.9
<b>ПХБ 163 (100 %)</b>	$C_{12}H_4Cl_1(OCH_3)_2$ , 12.5; $C_{12}H_3Cl_2(OCH_3)_3$ , 87.5
<b>ПХБ 97 (48 %), ПХБ 118 (51 %)</b>	$C_{12}H_5Cl_4(OCH_3)_1$ , 68.0; $C_{12}H_4Cl_3(OCH_3)_2$ , 32.0
<b>ПХБ 64 (38 %), ПХБ 63 (23 %), ПХБ 74 (23 %), ПХБ 60 (13 %)</b>	$C_{12}H_6Cl_1(OCH_3)_1$ , 71.2; $C_{12}H_5Cl_2(OCH_3)_2$ , 28.8
<b>ПХБ 110 (38 %), ПХБ 107 (21 %), ПХБ 118 (25 %), ПХБ 105 (13 %)</b>	$C_{12}H_5Cl_1(OCH_3)_2$ , 88.8; $C_{12}H_4Cl_2(OCH_3)_3$ , 11.2
<b>ПХБ 149 (21 %), ПХБ 146 (21 %), ПХБ 153 (34 %), ПХБ 138 (22 %)</b>	$C_{12}H_5Cl_3(OCH_3)_1$ , 25.3; $C_{12}H_4Cl_1(OCH_3)_2$ , 66.3; $C_{12}H_3Cl_4(OCH_3)_3$ , 8.4

\* Конгенеры ПХБ в смесях указаны в порядке их элюирования со слабополярной колонки НР-5; жирным шрифтом указаны конгенеры, входящие в состав смеси «Совол».



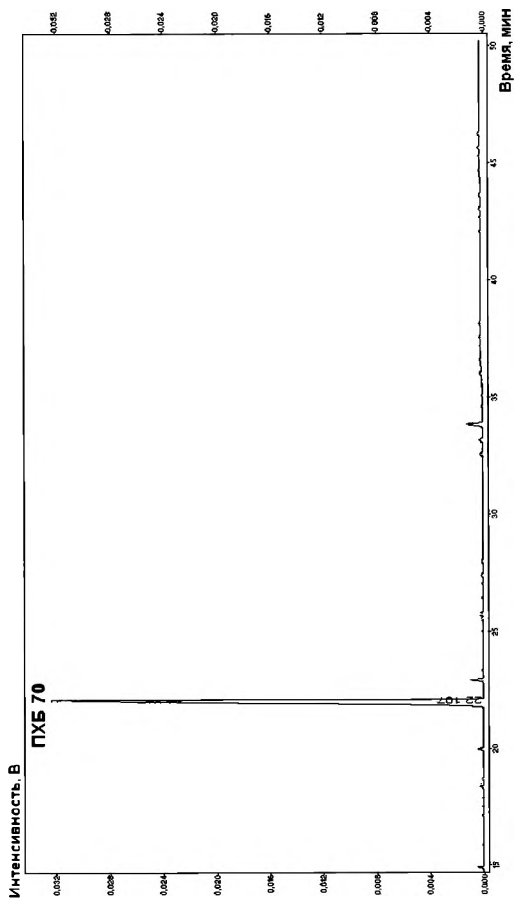


Рис. 2.3. Хроматограмма конгенера ПХБ 70

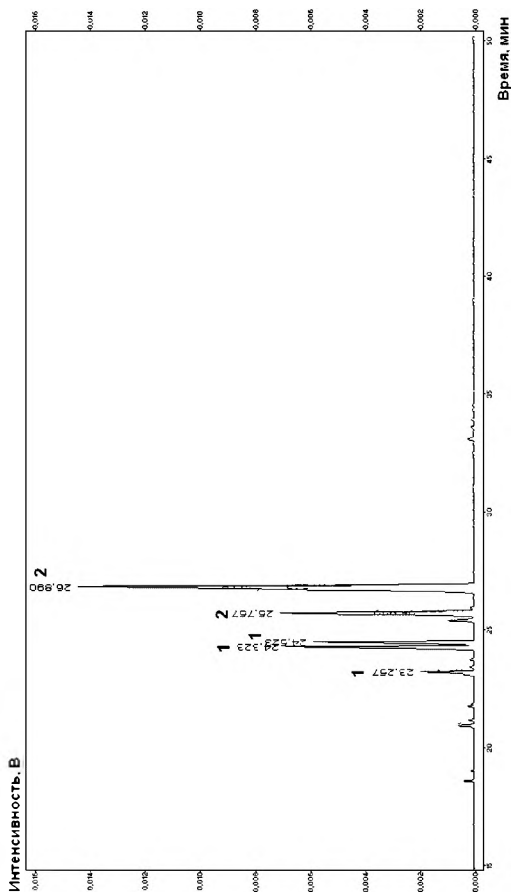


Рис. 2.4. Хроматограмма продуктов взаимодействия конгенера ПХБ 70 с MeONa:  
1 – монометокситрихлорбензилы ( $C_{12}H_7Cl_3(OCH_3)$ ), 2 – диметоксидихлорбензилы ( $C_{12}H_5Cl_2(OCH_3)_2$ )

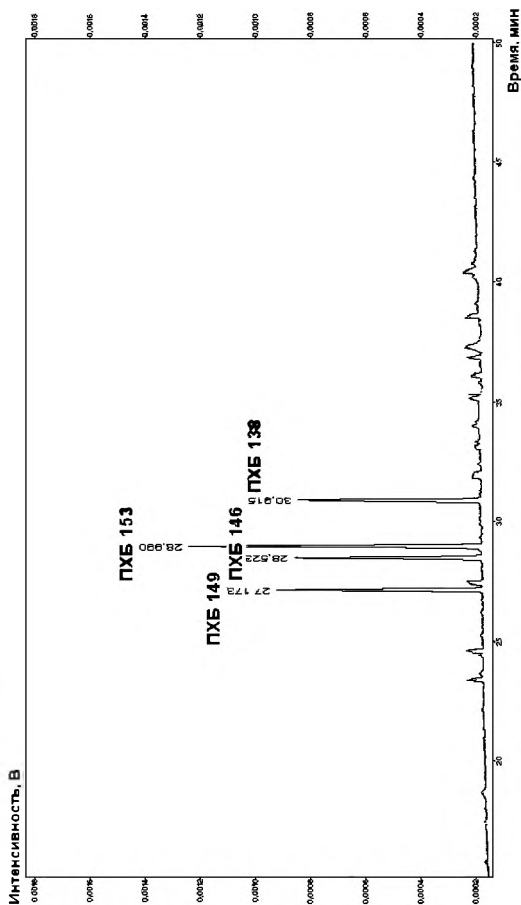


Рис. 2.5. Хроматограмма смеси конгенов PXB 149, PXB 146, PXB 153, PXB 138

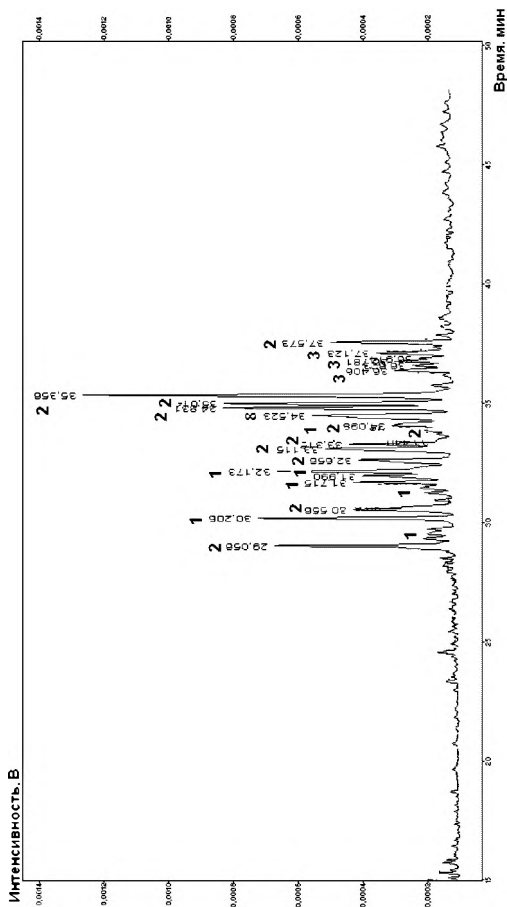


Рис. 2.6. Хроматограмма продуктов взаимодействия смеси конгенов ПХБ 149, ПХБ 146, ПХБ 153, ПХБ 138 с MeONa:  
1 – монометоксингетрахлорбензилы ( $C_{17}H_{11}(OCH_3)_2$ ), 2 – диметоксингетрахлорбензилы ( $C_{17}H_9Cl_2(OCH_3)_2$ ),  
3 – триметоксингетрахлорбензилы ( $C_{17}H_7Cl_3(OCH_3)_3$ )

Взаимодействие смеси «Совол» с MeONa в аналогичных условиях дает еще более сложную картину (рис. 2.7)<sup>1</sup>, конверсия смеси «Совол» составляет около 90 % [41]. Данные о типах метоксипроизводных ПХБ и их количествах представлены в табл. 2.7.

Таблица 2.7

**Результаты взаимодействия конгенеров смеси «Совол» с MeONa**

Конгенеры смеси «Совол» (число изомеров)	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* (2)	—	—	—	—

\* Метоксипроизводные гептахлорбифенилов (ПХБ 170 и ПХБ 180) в продуктах реакции не обнаружены.

В составе смеси «Совол» 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 монометоксидихлорбифенилов 5%) [22–24; 41–43]. 11 конгенеров тетрахлорбифенилов, входящих в смесь «Совол», во взаимодействии с MeONa дают моно- (21 %, 13 соединений) и диметоксипроизводные (4 %, два соединения) [Там же]. Три конгенера (ПХБ 44, ПХБ 49 и ПХБ 52) не подвергаются исчерпывающей конверсии, а остальные реагируют с MeONa полностью. 13 пентахлорбифенилов из смеси «Совол» после реакции с MeONa преобразуются в моно- (24 %, 12 соединений), ди- (19 %, 19 соединений) и триметоксипроизводные (3 %, два соединения) [Там же]. В составе смеси «Совол» имеется шесть конгенеров гексахлорбифенилов. Во взаимодействии с MeONa они трансформируются в ди- (10 %, десять соединений) и триметоксипроизводные (5 %, три соединения) [Там же].

<sup>1</sup> Здесь и далее в хроматограммах двузначными арабскими номерами, выделенными жирным шрифтом, обозначены непрореагировавшие конгенеры ПХБ.

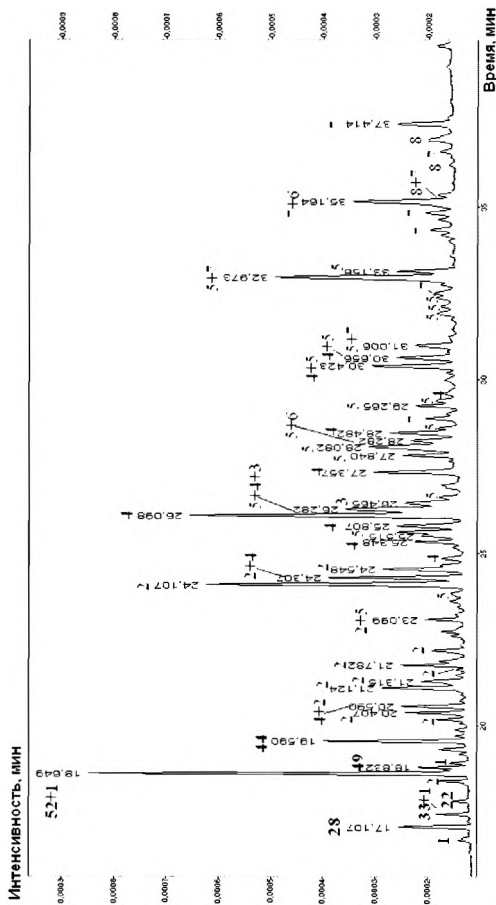


Рис. 2.7. Хромотограмма продуктов реакции конгенов «Совола» с MeONa:

- 1 – метоксидихлорбензила ( $C_{12}H_9Cl_2(OCH_3)_2$ ); 2 – метокситрихлорбензила ( $C_{12}H_6Cl_3(OCH_3)_2$ ); 3 – диметоксидихлорбензила ( $C_{12}H_6Cl_2(OCH_3)_4$ ); 4 – метокситетра-хлорбензила ( $C_{12}H_3Cl_4(OCH_3)_2$ ); 5 – диметокситрихлорбензила ( $C_{12}H_3Cl_3(OCH_3)_4$ ); 6 – триметоксидихлорбензила ( $C_{12}H_2Cl_2(OCH_3)_6$ ); 7 – диметокситетрахлорбензила ( $C_{12}H_2Cl_4(OCH_3)_4$ ); 8 – триметокситрихлорбензила ( $C_{12}H_2Cl_3(OCH_3)_6$ )

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 как индивидуальных и смесей конгенов, так и смеси «Совол» 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) [44] и волновой функции, полученной методом RB3LYP/6-31G(d). Расчеты методом AIM проведены в программе AIMAll [45]. Значения  $q$  в совокупности с величинами торсионных углов между бензольными циклами при вращении относительно простой C–C-связи ( $\varphi$ ), имеющими отношение к стабильности молекулы в условиях реакции, также могут быть полезными для получения дополнительной информации о реакционной способности конгенов ПХБ. Данные расчетов приведены в табл. 2.8.

Отметим, что предпочтительность центров для атаки нуклеофила MeO<sup>-</sup> по структурам конгенов ПХБ, указанных в табл. 2.8, основана только на *ipso*-атаке, другие возможные виды взаимодействий не учитываются.

Таблица 2.8

Значения  $q$  на атомах углерода, связанных с атомами хлора, и  $f$  для конгенеров ПХБ смеси «Совол»\*

№ конгенера	Значение q на атомах углерода, связанных с атомами хлора, с										φ / лит. данные [18], °
	2	3	4	5	6	2'	3'	4'	5'	6'	
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
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



Окончание табл. 2.5

№ конгенера	Значение $\rho$ на атомах углерода, связанных с атомами хлора, $\epsilon$										$\varphi$ / лит. данные [18], °
	2	3	4	5	6	2'	3'	4'	5'	6'	
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
Гексахлорбензилы											
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

\* Жирным шрифтом указаны предпочтительные центры для ipso-атаки нуклеофилов.

**Трихлорбифенилы.** Трихлорированные конгенеры из состава смеси «Совол» 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'-) (табл. 2.8) образуются в результате атаки  $\text{MeO}^-$  по наиболее замещенному циклу. Для ПХБ 22 значения  $q$  при С-2 и С-3 равны и составляют 0.067  $e$ ; для ПХБ 28 значения  $q$  при С-2 и С-4 рассчитаны как 0.054  $e$  и 0.056  $e$  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  $\varphi$  для трихлорбифенилов являются сравнительно низкими ( $\varphi = 52.2 \div 58.4^\circ$ ), что свидетельствует о большей степени делокализации электронной плотности между двумя ароматическими кольцами. Это характеризует ПХБ 22, ПХБ 28 и ПХБ 33 как конгенеры с большей стабильностью и 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  $\varphi$  ( $\varphi = 83.9^\circ$  и  $78.2^\circ$  для ПХБ 44 и ПХБ 49 соответственно). Самые высокие значения  $q$  в ПХБ 44 и ПХБ 49 наблюдаются на атомах углерода в положении 2- ( $q = 0.076 e$  и  $0.064 e$  для ПХБ 44 и ПХБ 49 соответственно). Очевидно, первичная атака  $\text{MeO}^-$  будет направлена именно по этому центру.

Симметричный конгенер ПХБ 52 (2,5,2',5'-) обладает еще более низкими значениями  $q$  ( $q = 0.053 e$  при С-2 и С-2';  $q = 0.046 e$  при С-5 и С-5'), но высоким значением угла  $\varphi$  ( $\varphi = 87.3^\circ$ ). 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  $\text{MeONa}$  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 С-2 ( $q = 0.0521 e$ ), соизмеримое с зарядом на том же атоме углерода для ПХБ 52, и меньшую, чем у ПХБ 52, величину  $\varphi$  ( $\varphi = 70.6^\circ$ ). Однако присутствие ПХБ 47 в продуктах реакции после взаимодействия смеси «Совол» с MeONa не установлено. Очевидно, что наличие *пара*-атомов хлора в ПХБ 47 способствует исчерпывающей конверсии этого конгенера, что соответствует классическим выводам о благоприятном влиянии электроотрицательных *пара*-заместителей на протекание реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ядре [46]. Следовательно, для конгенеров ПХБ 52 и ПХБ 47 зарядовый фактор играет второстепенную роль в определении направления атаки нуклеофила.

Конгенеры ПХБ 56 (2,3,3',4;-), ПХБ 66 (2,4,3',4'-) и ПХБ 70 (2,5,3',4'-) характеризуются сравнительно низкими значениями  $\varphi$  ( $\varphi = 58.5^\circ, 52.5^\circ$  и  $52.5^\circ$  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  $q$  ( $q = 0.069 \div 0.071 e$ ) в ароматических циклах, сходных по строению, и их реакционная способность является практически одинаковой. Используя приведенные данные о составе продуктов метоксилирования, полученных при использовании синтезированного конгенера ПХБ 70 (см. табл. 2.6) [40], можно предположить, что конгенеры 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.

Конгенеры 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  $\varphi$  для этих конгенеров показывают, что наиболее реакционноспособными являются ПХБ 41 ( $\varphi = 88.0^\circ$ ) и ПХБ 64 ( $\varphi = 88.6^\circ$ ). Для ПХБ 41 и ПХБ 60 наибольшим значением  $q$  обладает положение 3- ( $q = 0.098 e$  и  $0.097 e$  для ПХБ 41 и ПХБ 60 соответственно), для ПХБ 64 – положение 2- ( $q = 0.081 e$ ), а для ПХБ 74 – положение 4- ( $q = 0.079 e$ ). 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 обладают сравнительно высокими значениями  $q$  при С-2 ( $q = 0.083 \div 0.085 e$ )

и  $\varphi$  ( $\varphi = 88.4 \div 91.9^\circ$ ) (табл. 2.8). 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 высокорекреационноспособными, что совпадает с экспериментом (см. табл. 2.6), согласно которому в аналогичных условиях смесь ПХБ 110, ПХБ 107, ПХБ 118, ПХБ 105 трансформируется в ди- (88.8%) и триметоксипроизводные (11.2%), не образуя монометокситетрахлорбифенилов [40].

Все конгенеры группы II обладают высокими значениями  $q$  при С-4 ( $q = 0.080 \div 0.085 e$ ) (табл. 2.8). Величины  $\varphi$  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'-)), среди пентахлорбифенилов обладают самыми высокими значениями  $q$ , находящимися при С-3 ( $q = 0.098 \div 0.099 e$ ) (табл. 2.8). 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 С-2 ( $q = 0.076 \div 0.084 e$ ) они выше, чем при С-4 ( $q = 0.076 \div 0.077 e$ ). Рассчитанные величины  $\varphi$  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 высокорекреационноспособным субстратом ( $\varphi = 84.6^\circ$ ). Рассчитанные значения  $q$  для ПХБ 92 высокие, при С-2 и С-3 они совпадают ( $q = 0.081 e$ ).

**Гексахлорбифенилы.** Гексахлорированные конгенеры смеси «Совол» имеют значения  $q$  ( $q = 0.099 \div 0.101 e$ ), сравнимые с аналогичными параметрами для пентахлорбифенилов группы III, и высокие величины  $\varphi$  ( $\varphi = 83.2 \div 91.1^\circ$ ), 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'-) как высокорекреационноспособные субстраты (табл. 2.8). Распределение атомов хлора в указанных гексахлорбифенилах является одинако-

вым: 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- ( $q = 0.105 e$ ) и 4- ( $q = 0.106 e$ ) и наименьшим среди гексахлорбифенилов значением  $\phi$  ( $\phi = 59.0^\circ$ ). Согласно экспериментальным данным, синтезированный ПХБ 156 в реакции с MeONa преимущественно образует монометоксипроизводные (62.9%) (см. табл. 2.6), которые не обнаружены после анализа продуктов взаимодействия смеси «Совол» с MeONa [40]. Изомерный для ПХБ 156 гексахлорированный конгенер ПХБ 163 (2,3,5,6,3',4'-) во взаимодействии с MeONa монометоксипроизводных не образует [Там же]. 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» с MeONa по причине совместного элюирования с другими метоксипроизводными.

Таким образом, анализ значений параметров  $q$  и  $\phi$ , рассчитанных для конгенов ПХБ смеси «Совол», позволяет установить дополнительные особенности реакционной способности конгенов ПХБ и оценить возможные направления первичной *ipso*-атаки нуклеофила (табл. 2.8).

Отметим, что данные спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  могут быть дополнительным аргументом в пользу корректности расчетных значений  $q$  для конгенов смеси «Совол» [47]. Их анализ сводится к сопоставлению наиболее слабopольных химических сдвигов ядер атомов углерода, связанных с атомами хлора, с величинами  $q$ . Так, например, в работах [48; 49] установлено, что для ПХБ 28 самым слабopольным химическим сдвигом обладает ядро атома углерода C-4, который, по нашим расчетам, имеет самое высокое значение  $q$  (табл. 2.8). Высокую сходимость по критерию *наибольший положительный заряд на атоме углерода, связанном с атомом хлора – самый слабopольный химический сдвиг в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$*  проявляют также трихлорированный ПХБ 33 [49], тетрахлорированные ПХБ 52 [50] и ПХБ 70 [48], пентахлорированный ПХБ 101 [48; 50] и гексахлорированный ПХБ 153 [Там же]. В представленных работах имеются также спектральные данные для других конгенов смеси «Совол», которые не отвечают указанному выше критерию [Там же]. Однако разница в химических сдвигах между самым слабopольным ядром атома углерода и ядром атома углерода, чей атом

обладает самым высоким положительным расчетным значением  $q$  (табл. 2.8), минимальна и составляет несколько сотых м. д., что подтверждает хорошую корреляцию расчетной величины  $q$  с экспериментально зарегистрированными спектрами ЯМР  $^{13}\text{C}$  для конгенеров ПХБ (табл. 2.8).

По результатам сопоставления экспериментальных данных и квантово-химических расчетов показано, что в целом взаимодействие конгенеров ПХБ с  $\text{MeO}^-$  осуществляется по типу *жесткая кислота – жесткое основание*. Пента- и гексахлорированные конгенеры 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 *ipso*-атаки по более замещенным ароматическим циклам конгенеров 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, а, следовательно, и равные вероятности нескольких направлений нуклеофильной атаки в ароматическое ядро объясняют 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 ( $\varphi$ ) не имеют решающего значения при определении реакционной способности конгенеров ПХБ.

Ниже указаны преимущественные направления первичной нуклеофильной *ipso*-атаки для конгенеров ПХБ смеси «Совол», основанные только на величинах  $q$  (рис. 2.8–2.10).

Прогнозирование и установление результатов взаимодействий ПХБ с другими нуклеофилами требует индивидуального подхода в каждом отдельном случае, поскольку жесткость нуклеофильных реагентов по сравнению с рассмотренным  $\text{MeONa}$  изменяется. С увеличением длины и разветвленности алкильного радикала одноатомных спиртов их жесткость уменьшается, что приводит к снижению эффективности реакций нуклеофильного замещения ПХБ с соответствующими алкоголятами, а степень конверсии исходных ПХБ уменьшается. Данный вывод подтвержден экспериментом, выполненным с использованием  $\text{EtO}^-$ ,  $i\text{-PrO}^-$ ,  $n\text{-PrO}^-$ ,  $n\text{-BuO}^-$ ,  $sec\text{-BuO}^-$ ,  $tert\text{-BuO}^-$  [51].

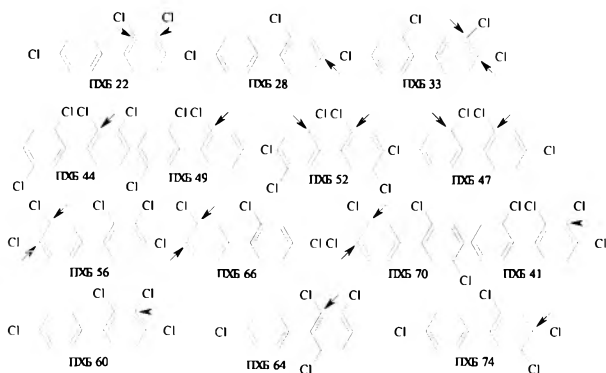


Рис. 2.8. Вероятные направления первичной атаки нуклеофилов для три- и тетрахлорированных конгенов ПХБ из смеси «Совол»

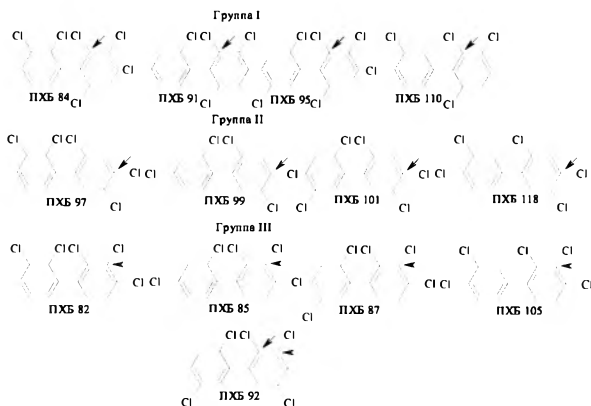


Рис. 2.9. Вероятные направления первичной атаки нуклеофилов для пентахлорированных конгенов ПХБ из смеси «Совол»

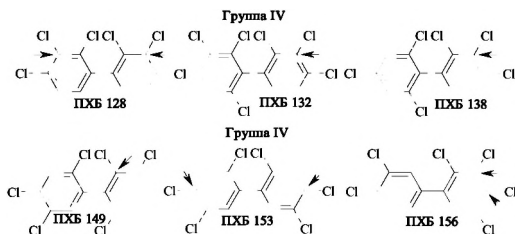


Рис. 2.10. Вероятные направления первичной атаки нуклеофилов для гексахлорированных конгенов ПХБ из смеси «Совол»

### 2.2.3. Анализ взаимодействия конгенов полихлорбифенилов с алкоксидами натрия на основе одноатомных алифатических спиртов

Взаимодействия конгенов смеси «Совол» с алкоксидами натрия на основе различных одноатомных алифатических спиртов проведены в условиях, аналогичных взаимодействию с MeONa (схема 2.3, табл. 2.9).

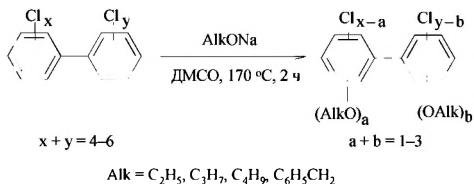


Схема 2.3. Взаимодействия конгенов смеси «Совол» с алкоксидами натрия на основе одноатомных алифатических спиртов



Таблица 2.9.

**Состав и содержание продуктов взаимодействия конгенов  
смеси «Совол» с алкоксидами натрия (RONa)**

Соединение	Содержание, %									
	R									
	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O- <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O- <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O- <i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	O- <i>sec</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	O- <i>tert</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>2</sub> Cl
Непрореагировавшие конгены IXБ	10	5	6	5	22	65	100	20	70	31
C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>1</sub> R	5	3	—	3	—	—	—	—	—	—
C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>1</sub> R	21	16	18	16	11	4	—	8	3	5
C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> (R) <sub>2</sub>	4	7	6	9	>1	—	—	5	—	>1
C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>1</sub> R	24	6	40	20	26	23	—	27	26	41
C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>1</sub> (R) <sub>2</sub>	19	35	11	25	20	—	—	18	—	7
C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>1</sub> (R) <sub>3</sub>	3	11	>1	2	—	—	—	2	—	1
C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>1</sub> R	—	—	—	—	—	4	—	—	4	5
C <sub>12</sub> H <sub>1</sub> Cl <sub>1</sub> (R) <sub>2</sub>	10	7	15	12	14	—	—	15	—	8
C <sub>12</sub> H <sub>0</sub> Cl <sub>1</sub> (R) <sub>3</sub>	5	11	3	6	3	—	—	—	—	1

### 2.2.3.1. Этоксילирование конгенов смеси «Совол»

При взаимодействии смеси «Совол» с этилатом натрия ( $C_2H_5ONa$ ) в продукте реакции остается около 5% ПХБ (три- и тетрахлорбифенилы) (рис. 2.11). В качестве продуктов взаимодействия зарегистрированы этоксидихлорбифенилы ( $C_{12}H_7Cl_2OC_2H_5$ , 3%), этокситрихлорбифенилы ( $C_{12}H_6Cl_3OC_2H_5$ , 16%), диэтоксидихлорбифенилы ( $C_{12}H_6Cl_2(OC_2H_5)_2$ , 7%), этокситетрахлорбифенилы ( $C_{12}H_5Cl_4OC_2H_5$ , 6%), диэтокситрихлорбифенилы ( $C_{12}H_5Cl_3(OC_2H_5)_2$ , 35%), триэтоксидихлорбифенилы ( $C_{12}H_5Cl_2(OC_2H_5)_3$ , 11%), диэтокситетрахлорбифенилы ( $C_{12}H_4Cl_3(OC_2H_5)_2$ , 7%) и триэтокситрихлорбифенилы ( $C_{12}H_4Cl_3(OC_2H_5)_3$ , 11%).

### 2.2.3.2. Пропоксילирование конгенов смеси «Совол»

Взаимодействие смеси «Совол» с *n*-пропилатом натрия ( $n-C_3H_7ONa$ ) проходит с образованием в основном моно- и дзамещенных производных ПХБ (рис. 2.12). В полученной смеси продуктов остается 6% три- и тетрахлорбифенилов. При этом тетрахлорбифенилы дают 18% пропокситрихлорбифенилов ( $C_{12}H_6Cl_3OC_3H_7$ ), пентахлорбифенилы – 40% пропокситетрахлорбифенилов ( $C_{12}H_5Cl_4OC_3H_7$ ) и 11% дипропокситрихлорбифенилов ( $C_{12}H_5Cl_3(OC_3H_7)_2$ ), а гексахлорбифенилы – 15% дипропокситетрахлорбифенилов ( $C_{12}H_4Cl_4(OC_3H_7)_2$ ) и 3% трипропокситрихлорбифенилов ( $C_{12}H_4Cl_3(OC_3H_7)_3$ ). Содержание трипропоксидихлорбифенилов ( $C_{12}H_6Cl_2(OC_3H_7)_3$ ) составляет менее 1%.

Во взаимодействии смеси «Совол» с *изо*-пропилатом натрия ( $i-C_3H_7ONa$ ) конверсия исходных продуктов несколько выше, остается менее 5% три- и тетрахлорбифенилов (рис. 2.13). В этом случае образуется 3% *изо*-пропоксидихлорбифенилов ( $C_{12}H_7Cl_2-i-OC_3H_7$ ), 16% *изо*-пропокситрихлорбифенилов ( $C_{12}H_6Cl_3-i-OC_3H_7$ ), 9% *ди-изо*-пропоксидихлорбифенилов ( $C_{12}H_6Cl_3-(i-OC_3H_7)_2$ ), 20% *изо*-пропокситетрахлорбифенилов ( $C_{12}H_5Cl_4-i-OC_3H_7$ ), 25% *ди-изо*-пропокситрихлорбифенилов ( $C_{12}H_5Cl_3-(i-OC_3H_7)_2$ ), 2% *три-изо*-пропоксидихлорбифенилов ( $C_{12}H_5Cl_2-(i-OC_3H_7)_3$ ), 12% *ди-изо*-пропокситетрахлорбифенилов ( $C_{12}H_4Cl_4-(i-OC_3H_7)_2$ ) и 6% *три-изо*-пропокситрихлорбифенилов ( $C_{12}H_4Cl_3-(i-OC_3H_7)_3$ ).

### 2.2.3.3. Бутоксילирование конгенов смеси «Совол»

Менее эффективно протекает взаимодействие смеси «Совол» с бутилатами натрия (рис. 2.14, 2.15).

При взаимодействии с *n*-бутилатом натрия ( $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{ONa}$ ) в продуктах реакции остается около 20 % три- и тетрахлорбифенилов. Также в смеси продуктов обнаружено 11 % бутокситрихлорбифенилов ( $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{OC}_4\text{H}_9$ ), 26 % бутокситетрахлорбифенилов ( $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_4\text{OC}_4\text{H}_9$ ), 20 % дибутокситрихлорбифенилов ( $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ ), 14 % дибутокситетрахлорбифенилов ( $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_4(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ ) и 3 % трибутокситрихлорбифенилов ( $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ ). Содержание дибутоксидихлорбифенилов ( $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ ) составляет менее 1 %.

Взаимодействие с *втор*-бутилатом натрия ( $\text{sec-C}_4\text{H}_9\text{ONa}$ ) приводит только к монозамещенным продуктам, обнаружено 4 % бутокситрихлорбифенилов ( $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{-s-OC}_4\text{H}_9$ ), 23 % бутокситетрахлорбифенилов ( $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_4\text{-s-OC}_4\text{H}_9$ ) и около 4 % бутоксипентахлорбифенилов ( $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_5\text{-s-OC}_4\text{H}_9$ ). В результирующей смеси остается около 65 % исходных конгенов ПХБ.

С *трет*-бутилатом натрия ( $\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{ONa}$ ) конгенеры ПХБ из смеси «Совол» в реакцию не вступают.

#### 2.2.3.4. Аллилоксилирование конгенов смеси «Совол»

При взаимодействии смеси «Совол» с аллилатом натрия ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{ONa}$ ) образуется смесь аллилоксипроизводных ПХБ. При этом в смеси остается примерно 20 % непрореагировавших ПХБ (рис. 2.16), и образуется 8 % аллилокситрихлорбифенилов ( $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{OC}_3\text{H}_5$ ), 5 % диаллилоксидихлорбифенилов ( $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_2(\text{OC}_3\text{H}_5)_2$ ), 27 % аллилокситетрахлорбифенилов ( $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_4\text{OC}_3\text{H}_5$ ), 18 % диаллилокситрихлорбифенилов ( $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_3(\text{OC}_3\text{H}_5)_2$ ), 2 % триаллилоксидихлорбифенилов ( $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_2(\text{OC}_3\text{H}_5)_3$ ) и 15 % диаллилокситетрахлорбифенилов ( $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_4(\text{OC}_3\text{H}_5)_2$ ).

#### 2.2.3.5. Бензилоксилирование конгенов смеси «Совол»

При взаимодействии смеси «Совол» с бензилатом натрия ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{ONa}$ ) образуется смесь бензилоксипроизводных ПХБ, при этом в смеси остаётся примерно 70 % непрореагировавших ПХБ (рис. 2.17). Трихлорбифенилы не вступают во взаимодействие, а из тетра-, пента- и гексахлорбифенилов образуются только монобензилоксипроизводные, из них 3 % бензилокситрихлор-, 26 % бензилокситетрахлор- и 4 % бензилоксипентахлорбифенилов.

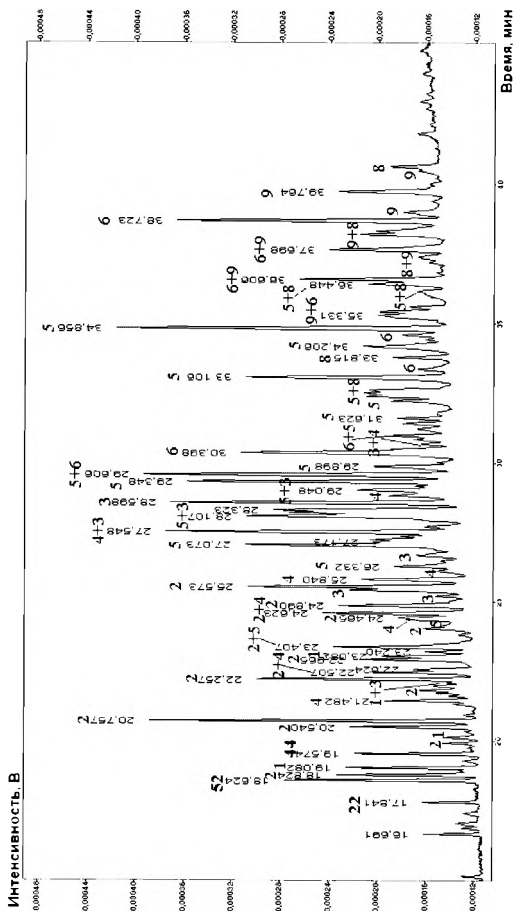


Рис. 2.11. Хроматограмма продуктов реакции конденсеров смеси «Совол» с  $C_6H_5ONa$ :

1 – моноэтоксидихлорбифенилы ( $C_{12}H_9Cl_2O$ ); 2 – моноэтокситрихлорбифенилы ( $C_{12}H_7Cl_3O$ ); 3 – диэтоксидихлорбифенилы ( $C_{12}H_7Cl_2O_2$ ); 4 – моноэтокситетрахлорбифенилы ( $C_{12}H_5Cl_4O$ ); 5 – диэтокситрихлорбифенилы ( $C_{12}H_5Cl_3O_2$ ); 6 – триэтоксидихлорбифенилы ( $C_{12}H_5Cl_2O_3$ ); 8 – диэтокситетрахлорбифенилы ( $C_{12}H_3Cl_4O_2$ ); 9 – триэтокситрихлорбифенилы ( $C_{12}H_3Cl_3O_3$ ).

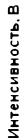


Рис. 2.12. Хроматограмма продуктов реакции когенов смеси «Совол» и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ :

1 - монопропоксиддихлорбифенилы ( $C_6H_4Cl_2(OC_3H_7)$ ); 2 - монопропокситрихлорбифенилы ( $C_6H_3Cl_3(OC_3H_7)$ ); 3 - дипропоксиддихлорбифенилы ( $C_6H_3Cl_2(OC_3H_7)_2$ ); 4 - монопропокситетрахлорбифенилы ( $C_6H_2Cl_4(OC_3H_7)$ ); 5 - дипропокситрихлорбифенилы ( $C_6H_3Cl_3(OC_3H_7)_2$ ); 6 - трипропоксиддихлорбифенилы ( $C_6H_2Cl_2(OC_3H_7)_3$ ); 7 - трипропокситетрахлорбифенилы ( $C_6HCl_4(OC_3H_7)_3$ ); 8 - дипропокситетрахлорбифенилы ( $C_6HCl_4(OC_3H_7)_2$ ); 9 - трипропокситрихлорбифенилы ( $C_6H_2Cl_3(OC_3H_7)_3$ ); 10 - трипропоксиддихлорбифенилы ( $C_6H_3Cl_2(OC_3H_7)_3$ ); 11 - трипропокситетрахлорбифенилы ( $C_6H_2Cl_4(OC_3H_7)_3$ ); 12 - трипропоксидпентахлорбифенилы ( $C_6HCl_5(OC_3H_7)_3$ ).



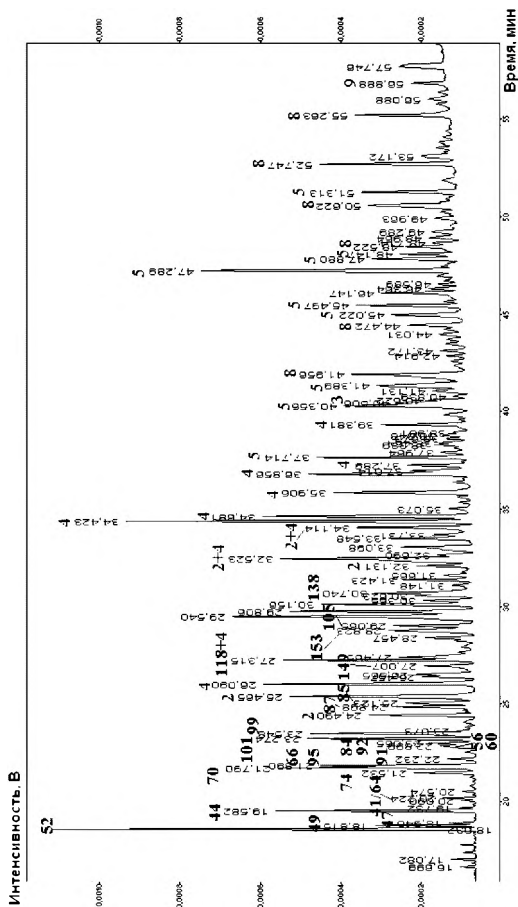


Рис. 2.14. Хромотограмма продуктов реакции конгенов смеси «Совол» с  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{ONa}$ :

1 – монобутоксидихлорбензилы ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ); 2 – монобутокситрихлорбензилы ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ); 3 – дибутокси-дихлорбензилы ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ ); 4 – монобутокситетра-хлорбензилы ( $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ); 5 – дибутокситрихлорбензилы ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ ); 6 – трибутоксидихлорбензилы ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ); 7 – дибутокситетра-хлорбензилы ( $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ ); 8 – дибутокситетра-хлорбензилы ( $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ); 9 – трибутокситрихлорбензилы ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ ).

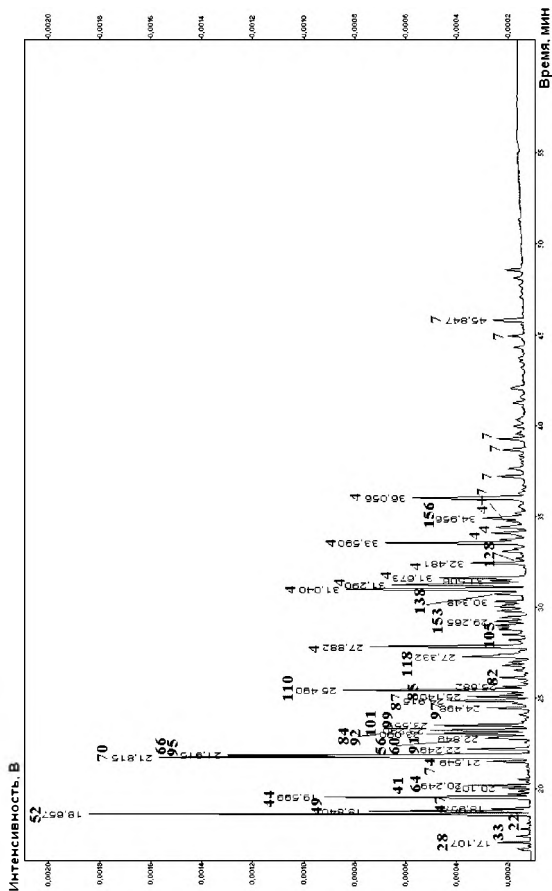


Рис. 2.15. Хроматограмма продуктов реакции конгенов смеси «Совол» с *sec*-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>ONa:

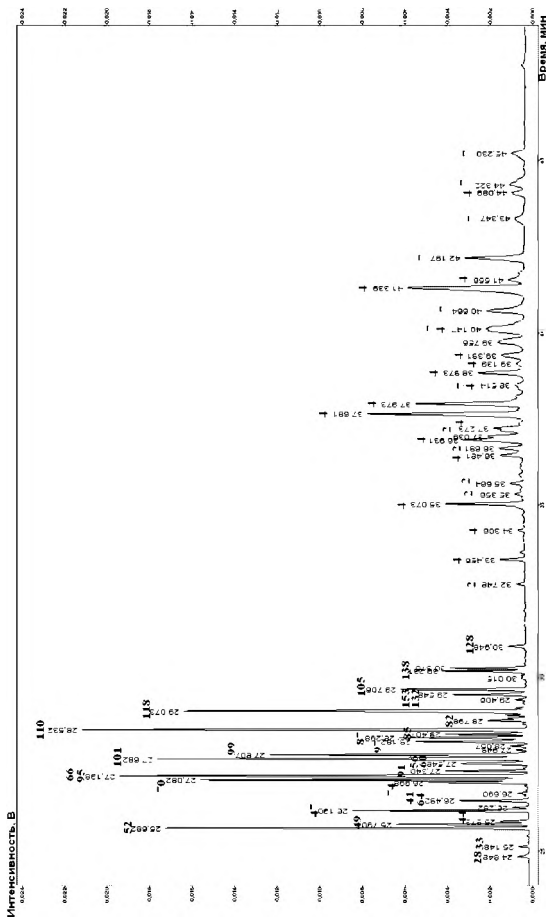
2 – моно-*втор*-бутокситрихлорфенилы (C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>Cl(O-*s*-C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>)); 4 – моно-*втор*-бутокситетрахлорфенилы (C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>(O-*s*-C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>)); 7 – моно-*втор*-бутоксипентахлорфенилы (C<sub>12</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>(O-*s*-C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>))





Рис. 2.16. Хроматограмма продуктов реакции конгенов смеси «Совол» с  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{ONa}$  ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{ONa}$ ):

1 - моноаллоксидтрихлорбензилы ( $C_6H_4Cl_3(OC_2H_5)$ ); 2 - моноаллоксидтрихлорбензилы ( $C_6H_4Cl_3(OC_2H_5)$ ); 3 - диаллоксидтрихлорбензилы ( $C_6H_4Cl_3(OC_2H_5)_2$ ); 4 - моноаллоксидтетрахлорбензилы ( $C_6H_3Cl_4(OC_2H_5)$ ); 5 - диаллоксидтетрахлорбензилы ( $C_6H_3Cl_4(OC_2H_5)_2$ ); 6 - триаллоксиддихлорбензилы ( $C_6H_2Cl_2(OC_2H_5)_3$ ); 7 - триаллоксиддихлорбензилы ( $C_6H_2Cl_2(OC_2H_5)_3$ ); 8 - диаллоксидтетрахлорбензилы ( $C_6H_2Cl_4(OC_2H_5)_2$ ); 9 - триаллоксидтрихлорбензилы ( $C_6H_3Cl_3(OC_2H_5)_3$ )



### 2.2.3.6. Особенности масс-спектров алкоксипроизводных полихлорбифенилов

**Метоксипроизводные ПХБ.** Характерная особенность масс-спектров всех метоксипроизводных ПХБ (табл. 2.10, 2.11) – наличие интенсивных пиков молекулярных ионов, являющихся в основном базовыми. Наиболее типичные масс-спектры метоксипроизводных ПХБ представлены далее (рис. Б.1–Б.14, прил. Б).

Для монометоксипроизводных ПХБ фрагментация молекулярного иона зависит от положения метокси-группы [52]. Так, в спектрах *пара*-метоксипроизводных ПХБ регистрируются интенсивные пики ионов  $[M - CH_3]^+$  и  $[M - CH_3CO]^+$ , в спектрах *орто*-метоксипроизводных – пики ионов  $[M - Cl]^+$  и  $[M - CH_3Cl]^{++}$  высокой интенсивности, а пики  $[M - CH_3]^+$  малозаметны. *Мета*-метоксипроизводные ПХБ имеют в спектрах характеристические пики ионов  $[M - CH_3CO]^+$  и  $[M - CH_3Cl]^{++}$  средней интенсивности, при этом пики  $[M - CH_3]^+$  могут определяться, а могут и отсутствовать (рис. Б.1–Б.7). 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  $[M - CH_3CO]^+$  (рис. Б.8–Б.12). 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  $[M - CH_3]^+$ ,  $[M - CH_3CO]^+$ ,  $[M - CH_3Cl]^{++}$ ,  $[M - CH_3Cl, CH_3]^+$  и  $[M - CH_3Cl, CH_3CO]^+$  (рис. Б.13, Б.14).

Таблица 2.10

Данные масс-спектров монометоксипроизводных полихлорбифенилов

Ион	m/z / интенсивность, %									
	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> (ОСН <sub>3</sub> )		C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> (ОСН <sub>3</sub> )				C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> (ОСН <sub>3</sub> )			C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub> (ОСН <sub>3</sub> )
	252/85	252/100	252/100	286/60	286/100	286/100	320/100	320/100	320/100	
M										354/100
M - CH <sub>3</sub>	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 <sub>3</sub> CO	209/7	209/7	209/18	—	245/30	245/30	—	277/35	277/30	311/22
M - CH <sub>3</sub> Cl	202/100	202/55	202/85	236/100	236/20	236/35	270/55	270/3	—	304/7
M - Cl, HCl	182/8	182/10	182/5	216/20	216/10	216/7	250/15	—	—	—
M - CH <sub>3</sub> CO, HCl	173/18	173/12	173/18	207/10	207/7	207/10	241/10	241/5	241/6	275/5
M - 2Cl, CH <sub>3</sub> CO	139/30	139/25	139/30	173/25	173/35	173/35	207/30	207/32	207/25	241/25
M - 2Cl, CH <sub>3</sub> CO, HCl	—	—	—	137/10	137/10	137/8	171/10	171/5	171/5	206/5

Таблица 2.11

## Данные масс-спектров диметокси- и триметоксипроизводных полихлорбифенилов

Ион	m/z / интенсивность, %					
	$C_{12}H_6Cl_2(OCH_3)_2$	$C_{12}H_5Cl_3(OCH_3)_2$	$C_{12}H_4Cl_4(OCH_3)_2$	$C_{12}H_3Cl_5(OCH_3)_2$	$C_{12}H_2Cl_6(OCH_3)_2$	$C_{12}HCl_7(OCH_3)_2$
M	282/100	316/100	316/100	350/100	312/100	346/100
M - CH <sub>3</sub>	267/22	301/15	301/30	—	298/20	331/3
M - Cl	246/5	282/10	—	315/7	—	—
M - CH <sub>3</sub> , CO	239/10	—	273/40	—	269/12	303/8
M - CH <sub>3</sub> Cl	232/50	266/62	266/8	300/55	262/45	296/40
M - CH <sub>3</sub> Cl, CH <sub>3</sub>	217/22	251/32	—	285/30	247/20	281/25
M - CH <sub>3</sub> CO, HCl	203/5	—	—	—	—	—
M - CH <sub>3</sub> CO, 2Cl	—	—	—	237/8	—	—
M - CH <sub>3</sub> Cl, CH <sub>3</sub> CO	189/18	223/20	223/10	257/20	219/18	253/10
M - CH <sub>3</sub> Cl, CH <sub>3</sub> CO, COCl	176/12	160/20	160/20	194/20	—	—
M - CH <sub>3</sub> CO, 2CH <sub>3</sub> O	—	—	—	—	207/7	—

**Этоксипроизводные ПХБ.** В масс-спектрах этоксипроизводных ПХБ присутствуют достаточно интенсивные пики молекулярных ионов (табл. 2.12; рис. Б.15–Б.23, прил. Б). Вид кластеров соответствует числу атомов хлора фрагментов. Однако только для триэтоксипроизводных ПХБ пики молекулярных ионов являются базовыми. Для всех масс-спектров характерно наличие пиков, отвечающих последовательному выбросу молекул этилена ( $C_2H_4$ ). В большинстве случаев именно пик ион-радикала, соответствующего моно-, ди- или тригидроксиполихлорбифенилу, обладает наибольшей интенсивностью. Подобный путь фрагментации типичен для арилалкиловых эфиров [3].

Во всех спектрах моноэтоксипроизводных ПХБ имеются пики с одинаковыми  $m/z$  (рис. Б.15–Б.18). В некоторых спектрах базовыми являются пики  $[M - C_2H_4]^{+}$ , а пики  $[M - C_2H_4 - 2Cl]^{+}$  проявляют низкую интенсивность (до 20%). В других масс-спектрах базовыми являются пики  $[M - C_2H_4 - 2Cl]^{+}$ , а пики  $[M - C_2H_4]^{+}$  имеют интенсивность 70–80%. Характеристическими являются также пики ионов  $[M - C_2H_4 - Cl]^{+}$  и  $[M - C_2H_4 - HCl]^{+}$  интенсивностью 50–60%. Дальнейший распад идет путем выброса  $HCO$ -группы и разрушения ароматического кольца, при этом проявляется характеристический пик с  $m/z$  173 средней интенсивности, отвечающий иону  $[C_{11}H_6Cl]^{+}$ . Кроме того, для моноэтоксидихлорбифенила характеристическим пиком является пик с  $m/z$  139, соответствующий  $[C_{11}H_7]^{+}$ , для моноэтокситетрахлорбифенила –  $m/z$  207, отвечающий  $[C_{11}H_5Cl_2]^{+}$ , а для моноэтоксипентахлорбифенила –  $m/z$  241, отвечающий  $[C_{11}H_4Cl_3]^{+}$ .

Для диэтоксипроизводных при одинаковых значениях  $m/z$  пиков в масс-спектрах их относительная интенсивность также может различаться в значительной степени (рис. Б.19–Б.21). В условиях ионизации происходит последовательное отщепление молекул этилена. Базовыми являются преимущественно пики ионов, образованные при отрыве двух молекул этилена  $[M - 2C_2H_4]^{+}$ . В случае диэтокситрихлорбифенилов базовыми могут быть и пики  $m/z$  218, соответствующие  $[M - 2C_2H_4 - 2Cl]^{+}$ . Последовательное отщепление  $HCO$ -групп дает пик, отвечающий иону  $[M - 2C_2H_4 - 2Cl - 2HCO]^{+}$ , характерному для всех спектров, но имеющему невысокую интенсивность (до 30%). В спектрах диэтокситетрахлорбифенилов интенсивность всех пиков, помимо молекулярного иона и  $[M - C_2H_4]^{+}$ , обычно невысока (< 30%).

Для всех триэтоксипроизводных ПХБ вид масс-спектров аналогичный (рис. Б.22, Б.23). Отличительной особенностью является наличие пиков молекулярных ионов в качестве базовых. В процессе распада идет последовательное отщепление молекул этилена, при этом пик, отвечающий уходу всех этиленовых фрагментов, может быть вторым

по интенсивности (до 60 %), а может быть на уровне прочих интенсивностей пиков. Особенностью масс-спектров этих производных является присутствие пиков  $[M - 3C_2H_4 - HCl]^+$ , по интенсивности сравнимых с  $[M - 3C_2H_4]^+$ , в то время как пики ионов  $[M - 3C_2H_4 - 2Cl]^+$  являются малоинтенсивными (менее 20 %). Для триэтоксидихлорбифенилов отрыв  $HCO^+$ -группы может происходить из структуры  $[C_{12}H_4Cl(OH)_3]^+$  с образованием пика с  $m/z$  205. В случае триэтокситрихлорбифенилов базовым может быть как молекулярный ион, так и ион, возникающий при уходе трех этиленовых групп. Значительную интенсивность (до 60 %) проявляет пик  $[M - 3C_2H_4 - 2Cl]^+$ , а все пики с меньшими значениями  $m/z$  являются малоинтенсивными.

**Пропоксипроизводные ПХБ.** Характер фрагментации молекулярных ионов в масс-спектрах *n*-пропокси- и *изо*-пропоксипроизводных ПХБ в основном аналогичен (табл. 2.13, 2.14; рис. Б.24–Б.39, прил. Б). Во всех спектрах имеются пики молекулярных ионов невысокой интенсивности. В спектрах ди- и тризамещенных производных регистрируются пики ионов, отвечающих последовательному отщеплению молекул пропилена. Практически всегда пики ионов, соответствующие уходу всех пропиленовых групп, то есть отвечающие структурам моно-, ди- и тригидроксиполихлорбифенилов, являются базовыми.

В целом распад в масс-спектрах монопропоксизамещенных ПХБ как нормального, так и *изо*-строения идет по схеме, рассмотренной ранее для моноэтоксипроизводных, то есть вначале происходит отщепление  $C_3H_6$ -групп, затем  $Cl^+$ ,  $HCl$ ,  $2Cl^+$ , а далее  $HCO^+$ -групп (рис. Б.24–Б.26, Б.32–Б.34). При этом пики, соответствующие отрыву  $[M - C_3H_6 - 2Cl]^+$ , обычно вторые по интенсивности, а в трех масс-спектрах они являются даже базовыми. В масс-спектрах *изо*-пропоксипроизводных все пики, кроме  $[M - C_3H_6]^+$ , обычно низкоинтенсивны (менее 30 %).

Схема фрагментации дипропоксипроизводных ПХБ аналогична обсужденной выше (рис. Б.27–Б.29, Б.35–Б.37). Как правило, вторым по интенсивности является пик иона, образованный при уходе двух атомов хлора от соответствующих ионов дигидроксиполихлорбифенилов. Группа  $HCO^+$  уходит после отщепления двух атомов хлора, при этом происходит разрушение кольца, а далее уже отщепляются атом хлора и  $HCO^+$ -группа.

Такой же путь фрагментации наблюдается и для трипропоксизамещенных производных ПХБ, фиксирующихся с низкой интенсивностью пиков в масс-спектрах (рис. Б.30, Б.31, Б.38, Б.39). Интенсивность молекулярных ионов тем ниже, чем больше степень замещения исходных конгенов ПХБ.

Таблица 2.12

Данные масс-спектров этоксипроизводных полихлорбифенилов

Ион	m/z / интенсивность, %									
	$C_{12}H_7Cl_2-$ $(OC_2H_5)_1$	$C_{12}H_6Cl_2-$ $(OC_2H_5)_1$	$C_{12}H_5Cl_2-$ $(OC_2H_5)_1$	$C_{12}H_4Cl_2-$ $(OC_2H_5)_1$	$C_{12}H_3Cl_2-$ $(OC_2H_5)_1$	$C_{12}H_2Cl_2-$ $(OC_2H_5)_1$	$C_{12}H_1Cl_2-$ $(OC_2H_5)_1$	$C_{12}H_0Cl_2-$ $(OC_2H_5)_1$	$C_{12}H_7Cl_1-$ $(OC_2H_5)_1$	$C_{12}H_6Cl_1-$ $(OC_2H_5)_1$
M	266/42	300/55	334/30	368/20	310/40	344/65	378/25	354/100	388/100	360/20
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	238/100	272/100	306/100	340/100	282/30	316/30	350/10	326/15	360/20	332/15
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , OH	209/7	—	277/3	—	—	—	—	—	—	—
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , HCl	202/50	236/32	271/15	305/12	—	—	—	—	—	—
M - OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , Cl	—	—	254/20	—	—	—	—	—	—	—
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , Cl, CO	175/10	209/7	243/12	—	—	—	—	—	—	—
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , 2Cl	168/20	202/60	236/15	270/32	—	—	—	—	—	—
M - OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , HCl, Cl	149/6	184/5	219/8	253/7	—	—	—	—	—	—
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , 2Cl, CO	139/30	173/42	207/35	241/35	—	—	—	—	—	—
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , 3Cl, HCO	—	137/15	171/8	206/15	—	—	—	—	—	—
M - 2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	254/100	288/100	322/100	298/22	332/15
M - 2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , HCl	—	—	—	—	218/50	252/20	287/20	262/18	296/10	—
M - 2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , HCl, HCO	—	—	—	—	189/40	—	—	—	—	—
M - 2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , 2Cl	—	—	—	—	184/22	218/35	252/12	—	—	—
M - 2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , 2Cl, HCO	—	—	—	—	155/18	189/20	223/20	200/7	234/62	—
M - 2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , Cl, 2HCO	—	—	—	—	—	196/12	—	—	—	—
M - 2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , 2Cl, 2HCO	—	—	—	—	126/25	160/28	194/8	—	205/10	—
M - 2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , 3Cl, 2HCO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
M - 3C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	—	—	270/25	304/65	268/42
M - 3C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , HCl	—	—	—	—	—	—	—	234/35	268/42	—
M - 3C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , HCl, HCO	—	—	—	—	—	—	—	205/20	239/15	—



Таблица 2.13

## Данные масс-спектров n-пропоксипроизводных полихлорбифенилов

Ион	m/z / интенсивность, %									
	$C_{12}H_6Cl_4 -$ $(OC_4H_7)_2$	$C_{12}H_6Cl_4 -$ $OC_4H_7$	$C_{12}H_6Cl_3 -$ $OC_4H_7$	$C_{12}H_6Cl_2 -$ $(OC_4H_7)_2$	$C_{12}H_6Cl_3 -$ $(OC_4H_7)_2$	$C_{12}H_6Cl_2 -$ $(OC_4H_7)$	$C_{12}H_6Cl_2 -$ $(OC_4H_7)_2$	$C_{12}H_6Cl_2 -$ $(OC_4H_7)_2$	$C_{12}H_6Cl_2 -$ $(OC_4H_7)_2$	$C_{12}H_6Cl_2 -$ $(OC_4H_7)_2$
M	314/20	348/15	382/11	338/52	372/13	406/11	396/32	430/28		
M - C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	<b>272/100</b>	<b>306/100</b>	<b>340/100</b>		330/8	364/12	354/15	388/20		
M - C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , HCl	236/50	270/22	304/5	—	—	—	—	—		
M - C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 2Cl	202/80	236/51	270/20	—	—	—	—	—		
M - C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 2Cl, HCO	173/12	207/35	241/22	—	—	—	—	—		
M - C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 3Cl, HCO	138/5	172/10	206/6	—	—	—	—	—		
M - 2C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	—	—	—	<b>254/100</b>	<b>288/100</b>	<b>322/100</b>	312/25	<b>346/18</b>		
M - 2C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , HCl	—	—	—	—	252/21	286/28	—	—		
M - 2C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , HCl, HCO	—	—	—	—	225/8	259/5	—	281/8		
M - 2C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 2Cl	—	—	—	184/18	218/32	252/12	—	—		
M - 2C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 2Cl, HCO	—	—	—	155/27	189/18	223/18	—	247/7		
M - 2C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 2Cl, 2HCO	—	—	—	—	160/12	194/18	—	—		
M - 3C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	—	—	—	—	—	—	270/100	304/100		
M - 3C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , HCl	—	—	—	—	—	—	234/28	268/20		
M - 3C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , HCl, HCO	—	—	—	—	—	—	205/18	239/7		
M - 3C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 2Cl	—	—	—	—	—	—	200/28	234/42		
M - 3C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 2Cl, HCO	—	—	—	—	—	—	171/8	205/15		

Таблица 2.14

Данные масс-спектров *изо*-пропоксипроизводных полихлорбифенилов

Ион	m/z / интенсивность, %									
	$C_{12}H_7Cl_2 -$ $(OC_2H_5)_2$	$C_{12}H_6Cl_4 -$ $OC_2H_5$	$C_{12}H_5Cl_1 -$ $OC_2H_5$	$C_{12}H_6Cl_2 -$ $(OC_2H_5)_2$	$C_{12}H_3Cl_1 -$ $(OC_2H_5)_2$	$C_{12}H_4Cl_1 -$ $(OC_2H_5)_2$	$C_{12}H_3Cl_2 -$ $(OC_2H_5)_2$	$C_{12}H_2Cl_2 -$ $(OC_2H_5)_2$	$C_{12}H_1Cl_1 -$ $(OC_2H_5)_2$	$C_{12}H_0Cl_1 -$ $(OC_2H_5)_2$
M	280/10	314/14	348/5	338/11	372/12	406/4	396/12	430/11	388/4	—
M - C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	<b>238/100</b>	<b>272/100</b>	<b>306/100</b>	296/5	330/5	364/5	354/5	388/4	—	—
M - C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , HCl	202/25	236/15	271/7	—	—	—	—	—	—	—
M - C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 2Cl	168/50	202/33	236/27	—	—	—	—	—	—	—
M - C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 2Cl, HCO	139/30	173/19	207/22	—	—	—	—	—	—	—
M - C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 3Cl, HCO	—	138/7	173/7	—	—	—	—	—	—	—
M - 2C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	—	—	—	<b>254/100</b>	<b>288/100</b>	<b>322/100</b>	312/10	346/7	—	—
M - 2C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , HCl	—	—	—	218/16	252/14	286/72	—	—	—	—
M - 2C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , HCl, HCO	—	—	—	191/5	225/3	257/3	—	283/12	—	—
M - 2C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 2Cl	—	—	—	184/24	218/36	252/24	—	—	—	—
M - 2C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 2Cl, HCO	—	—	—	155/6	189/9	223/17	—	—	—	—
M - 2C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 2Cl, 2 HCO	—	—	—	126/8	160/8	194/19	—	—	—	—
M - 2C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 3Cl, 2HCO	—	—	—	—	126/5	159/6	—	—	—	—
M - 3C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	—	—	—	—	—	—	<b>270/100</b>	<b>304/100</b>	—	—
M - 3C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , Cl	—	—	—	—	—	—	234/12	268/8	—	—
M - 3C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 2Cl	—	—	—	—	—	—	200/12	234/27	—	—
M - 3C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , Cl, CO	—	—	—	—	—	—	205/5	239/3	—	—
M - 3C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 2Cl, CO	—	—	—	—	—	—	171/5	205/6	—	—

**Бутоксипроизводные ПХБ.** Фрагментация молекулярных ионов бутоксизамещенных ПХБ аналогична описанной выше для пропоксипроизводных (табл. 2.15, 2.16; рис. Б.40–Б.49, прил. Б). Наиболее существенные особенности масс-спектров: очень низкая интенсивность пиков молекулярных ионов (менее 10%), наличие базовых пиков, отвечающих структуре соответствующих ионов гидроксиполихлорбифенилов, и невысокая интенсивность всех прочих пиков в масс-спектрах. Причем интенсивность пиков тем ниже, чем больше степень замещения атомов хлора в базовых структурах ПХБ.

**Аллилоксипроизводные ПХБ.** В масс-спектрах аллилоксипроизводных ПХБ присутствуют пики молекулярных ионов максимальной интенсивности (табл. 2.17; рис. Б.50–Б.56, прил. Б). Фрагментация молекулярных ионов проходит по трем направлениям. По первому происходит отрыв одного или двух атомов  $\text{Cl}^\bullet$ , затем  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^\bullet$ -группы и дальнейший распад, характерный для ПХБ [53]. Во втором случае происходит распад, характерный для арилалкиловых эфиров, – отрыв аллена с последующим последовательным отщеплением  $\text{Cl}^\bullet$  и  $\text{HCO}^\bullet$ -группы. В третьем случае происходит последовательный отрыв  $\text{HCO}^\bullet$ -группы и  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ , образовавшихся вследствие перегруппировки Кляйзена. Такой распад показан для фенилаллиловых эфиров как при химической ионизации [54], так и при электронном ударе [55].

Пики ионов, характерные для всех трех направлений распада, присутствуют в каждом масс-спектре одновременно, но максимальной интенсивностью обладают пики, соответствующие одному из направлений. Так, для моноаллилоксипроизводных ПХБ наиболее характерно второе направление, для ди- и триаллилоксизамещенных ПХБ – третье.

**Бензилоксипроизводные ПХБ.** В масс-спектрах монобензилоксипроизводных ПХБ присутствуют пики молекулярных ионов с интенсивностью до 6%. Распад молекулярных ионов проходит путем отрыва фрагментов  $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2]^\bullet$ ,  $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}]^\bullet$ ,  $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}]^\bullet$ . Базовым пиком является пик иона с  $m/z$  91  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2]^\bullet$  (табл. 2.18; рис. Б.57–Б.59, прил. Б).

Таблица 2.15

Данные масс-спектров *n*-бутоксипроизводных полихлорфенилов

Ион	m/z / интенсивность, %							
	$C_{12}H_6Cl_1-$ $OC_1H_9$	$C_{10}H_5Cl_1-$ $OC_1H_9$	$C_{10}H_5Cl_1-$ $(OC_1H_9)_2$	$C_{13}H_7Cl_1-$ $(OC_1H_9)_2$	$C_{13}H_7Cl_1-$ $(OC_1H_9)_2$	$C_{12}H_5Cl_2-$ $(OC_1H_9)_2$	$C_{12}H_5Cl_2-$ $(OC_1H_9)_3$	$C_{12}H_5Cl_3-$ $(OC_1H_9)_3$
M	328/22	362/18	366/30	400/10	434/11	438/50	472/15	
M - C <sub>1</sub> H <sub>8</sub>	<b>272/100</b>	<b>306/100</b>	310/7	344/7	378/12	382/28	416/7	
M - C <sub>1</sub> H <sub>8</sub> , HCl	236/33	270/40	—	—	—	—	—	
M - C <sub>1</sub> H <sub>8</sub> , 2Cl	202/65	236/62	—	—	—	—	—	
M - C <sub>1</sub> H <sub>8</sub> , 2Cl, HCO	173/37	207/38	—	—	—	—	—	
M - C <sub>1</sub> H <sub>8</sub> , 3Cl, HCO	137/15	173/40	—	—	—	—	—	
M - 2C <sub>1</sub> H <sub>8</sub>	—	—	254/100	<b>288/100</b>	<b>322/100</b>	326/20	360/15	
M - 2C <sub>1</sub> H <sub>8</sub> , HCl	—	—	218/18	252/15	286/15	—	—	
M - 2C <sub>1</sub> H <sub>8</sub> , 2Cl	—	—	184/28	218/35	252/35	—	—	
M - 2C <sub>1</sub> H <sub>8</sub> , 2Cl, HCO	—	—	—	189/3	223/13	—	—	
M - 2C <sub>1</sub> H <sub>8</sub> , 2Cl, 2HCO	—	—	126/12	160/8	194/12	—	—	
M - 3C <sub>1</sub> H <sub>8</sub>	—	—	—	—	—	270/100	304/100	
M - 3C <sub>1</sub> H <sub>8</sub> , HCl	—	—	—	—	—	234/25	268/20	
M - 3C <sub>1</sub> H <sub>8</sub> , 2Cl	—	—	—	—	—	200/45	234/35	

Таблица 2.16

## Данные масс-спектров втор-бутилоксипроизводных полихлорбифенилов

Ион	m/z / интенсивность, %		
	$C_{12}H_8Cl_6 (O\text{-}sec\text{-}C_4H_9)$	$C_{12}H_7Cl_7 (O\text{-}sec\text{-}C_4H_9)$	$C_{12}H_6Cl_8 (O\text{-}sec\text{-}C_4H_9)$
M	328/28	362/6	396/4
M - C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	272/100	306/100	340/100
M - C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , HCl	236/12	270/20	305/12
M - C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , 2Cl	202/25	236/45	270/21
M - C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , 2Cl, HCO	173/48	207/30	241/23
M - C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , 3Cl, HCO	137/18	173/15	207/12
M - C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , 4Cl, HCO	—	137/18	171/21



Таблица 2.18

## Данные масс-спектров бензилхлорпроизводных полихлорбифенилов

Ион	m/z, интенсивность, %		
	$C_{12}H_8Cl_4(OCH_2C_6H_5)$	$C_{12}H_7Cl_4(OCH_2C_6H_5)$	$C_{12}H_7Cl_4(OCH_2C_6H_5)$
M	362/6	396/4	430/3
M - CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	271/1	305/1	339/1
M - CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	243/<1	277/<1	311/1
M - CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	236/4	270/3	304/<1
M - CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> Cl	208/1	242/<1	276/<1
M - CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> 2Cl	173/4	207/3	241/2
M - CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> 3Cl	138/2	172/1	206/1
M - CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> 4Cl	—	137/1	171/1
M - CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> 5Cl	—	—	136/<1
CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	91/100	91/100	91/100
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	65/6	65/6	65/6

### 2.2.3.7. Взаимодействие 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  $H(CF_2)_nCH_2OH$  (где  $n = 2,4$ ). Взаимодействие этих спиртов с конгенерами ПХБ смеси «Совол» проведено аналогично реакциям с другими спиртами (схема 2.4).

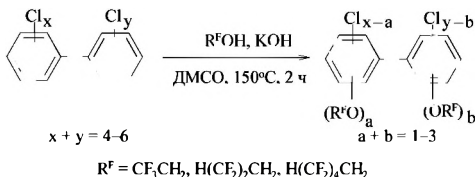


Схема 2.4. Взаимодействия конгенов смеси «Совол» с фторсодержащими спиртами в присутствии калийной щелочи

Наилучшие результаты получены при использовании ТФЭ при соотношении реагентов смесь «Совол» : ТФЭ : KOH = 1 : 5.5 : 5, конверсия конгенов смеси «Совол» в условиях реакции составила 70 % (рис. 2.18).

В выделенных продуктах обнаружены непрореагировавшие тетра- и пентахлорбифенилы (ПХБ 52, ПХБ 49, ПХБ 47, ПХБ 44, ПХБ 41, ПХБ 64, ПХБ 66, ПХБ 95, ПХБ 70, ПХБ 110). Данные по реакционной способности конгенов ПХБ смеси «Совол» согласуются с установленными закономерностями:

- гексахлорбифенилы реагируют практически полностью и образуют моно-, ди- и три(2,2,2-трифторэтоксипроизводные с преимущественным содержанием дизамещенных производных;
- пентахлорбифенилы реагируют на 70 % и преимущественно дают моно- и ди(2,2,2-трифторэтоксипроизводные, присутствуют также следовые содержания три(2,2,2-трифторэтоксипроизводных ПХБ;
- тетрахлорбифенилы реагируют на 30 % и образуют преимущественно моно(2,2,2-трифторэтоксипроизводные (см. табл. 2.9).



После взаимодействия смеси «Совол» с теломерным спиртом 2,2,3,3-тетрафторпропанолом формулы  $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$  в аналогичных условиях (схема 2.4) установлено, что конверсия конгенеров ПХБ смеси «Совол» составила лишь 2%, зарегистрировано десять новых производных. В реакцию частично вступают только пентахлорбифенил ПХБ 118 и гексахлорбифенилы ПХБ 153 и ПХБ 138, образуя моно- и ди(2,2,3,3-тетрафторпропокси)производные как результат замещения одного или двух атомов хлора соответственно.

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

Согласно литературным данным, существование алкоголята на основе ТФЭ считается доказанным [56; 57], подтверждений о существовании алкоголятов теломерных спиртов не найдено. Обладая более кислыми свойствами по сравнению с нефторированными аналогами [58], теломерные спирты даже при избытке щелочи не способствуют конверсии конгенеров ПХБ в процессах по механизму  $\text{S}_{\text{N}}1$  и, по-видимому, реакция между хлорароматическими соединениями и фторсодержащими спиртами осуществляется по неэффективному типу *жесткая кислота – мягкое основание*.

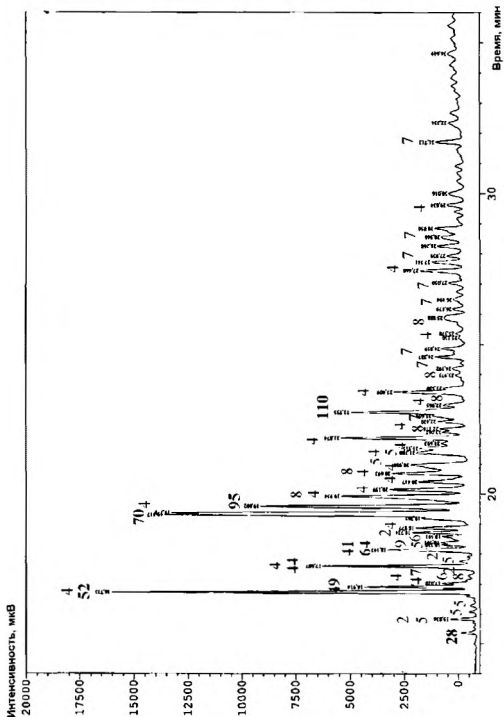


Рис. 2.18. Хроматограмма продуктов реакции конгенов смеси «Совол» с 2,2,2-трифторэтанолом:

- 2 – (2,2,2-трифторэтокси)трихлорбифенилы ( $C_{12}H_7Cl_3O$ ); 3 – ди(2,2,2-трифторэтокси)дихлорбифенилы ( $C_{12}H_5Cl_2(OCH_2CF_3)_2$ );  
 4 – (2,2,2-трифторэтокси)тетрахлорбифенилы ( $C_{12}H_4Cl_4O$ ); 5 – ди(2,2,2-трифторэтокси)трихлорбифенилы ( $C_{12}H_3Cl_3(OCH_2CF_3)_2$ );  
 6 – три(2,2,2-трифторэтокси)дихлорбифенилы ( $C_{12}H_2Cl_2(OCH_2CF_3)_3$ ); 7 – (2,2,2-трифторэтокси)пентахлорбифенилы ( $C_{12}HCl_5O$ );  
 8 – ди(2,2,2-трифторэтокси)тетрахлорбифенилы ( $C_{12}HCl_4(OCH_2CF_3)_2$ ); 9 – три(2,2,2-трифторэтокси)трихлорбифенилы ( $C_{12}HCl_3(OCH_2CF_3)_3$ );

### 2.2.3.8. Особенности масс-спектров полифторалкоксипроизводных полихлорбифенилов

(2,2,2-Трифторэтоксипроизводные ПХБ. Характерной особенностью масс-спектров всех (2,2,2-трифторэтоксипроизводных ПХБ является наличие интенсивных пиков молекулярных ионов, являющихся в основном базовыми. Анализ масс-спектров всех производных показывает, что фрагментация молекулярных ионов (2,2,2-трифторэтоксипроизводных схожа с фрагментацией метоксипроизводных. Масс-спектры отвечают двум путям фрагментации (табл. 2.19; рис. Б.60–Б.68, прил. Б).

В первом случае регистрируются пики ионов, образованные при отрыве  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{-}$  и  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CO-}$  групп, аналогично отрыву  $\text{CH}_3\text{-}$  и  $\text{CH}_3\text{CO-}$  групп, характерных для *пара*-метоксипроизводных. Следовательно, можно утверждать, что в условиях реакции нуклеофильного замещения образуются продукты, содержащие  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O-}$  группу в *пара*-положении.

Во втором случае регистрируются пики ионов  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$  и  $[\text{M} - \text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}]^+$ , аналогично пикам ионов  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$  и  $[\text{M} - \text{CH}_3\text{Cl}]^+$ , характерным для *орто*-замещенных метоксипроизводных. Следовательно, такой путь фрагментации характерен для *орто*-замещенных (2,2,2-трифторэтоксипроизводных.

В случае моно(2,2,2-трифторэтоксипроизводных после отрыва  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{-}$  группы происходит отрыв атома хлора или  $\text{CO-}$  группы, а затем распад, аналогичный для алкоксипроизводных ПХБ, то есть далее происходит отрыв  $\text{Cl}$  и  $\text{CO}$ .

Для ди(2,2,2-трифторэтоксипроизводных ПХБ регистрируются пики ионов, образующихся при отрыве  $[\text{M} - \text{CH}_2\text{CF}_3, \text{Cl}]^+$ , затем происходит отрыв второй  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{-}$  группы, затем – последовательный отрыв  $\text{CO}$  и  $\text{Cl}$ .

Масс-спектры три(2,2,2-трифторэтоксипроизводных ПХБ в индивидуальном виде зафиксировать не удалось, эти соединения всегда элюировались совместно с другими производными. Интенсивность пиков в масс-спектрах была низкой, но для этих производных регистрируются пики молекулярных ионов и ионы  $[\text{M} - \text{CH}_2\text{CF}_3, \text{Cl}]^+$ .

(2,2,3,3-Тетрафторпропокси)производные ПХБ. Для масс-спектров (2,2,3,3-тетрафторпропокси)производных ПХБ характерно наличие пиков молекулярных ионов максимальной интенсивности (табл. 2.20; рис. Б.69–Б.71, прил. Б).

Для масс-спектров моно(2,2,3,3-тетрафторпропокси)производных ПХБ фрагментация молекулярного иона происходит путем отрыва  $\text{H}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{O-}$  группы, затем последовательно уходят  $\text{CO-}$  группа и два атома  $\text{Cl}$ . Дальнейший распад происходит как для всех алкоксипроизводных ПХБ.

В масс-спектрах ди(2,2,3,3-тетрафторпропокси)производных ПХБ распад молекулярного иона происходит путем отрыва  $\text{H}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{O-}$  группы, далее последовательно уходят атом  $\text{Cl}$ , вторая  $\text{H}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{O-}$  группа, а затем  $\text{CO-}$  группа и атомы  $\text{Cl}$ .

Таблица 2.19

Данные масс-спектров (2,2,2-трифторэтокси)производных полихлорбифенилов

Ион	m/z / интенсивность, %							
	$C_{12}H_6Cl_3 - OCH_2CF_3$		$C_{12}H_5Cl_2 - (OCH_2CF_3)_2$	$C_{12}H_4Cl - OCH_2CF_3$		$C_{12}H_3Cl_2 - (OCH_2CF_3)_2$	$C_{12}H_2Cl_3 - OCH_2CF_3$	$C_{12}HCl_4 - (OCH_2CF_3)_2$
	354/100	354/100	418/100	388/100	388/100	422/100	422/100	486/100
M	319/3	319/3	383/3	—	353/7	—	—	453/13
M - Cl	285/3	285/22	—	—	319/2	—	—	—
M - CF <sub>3</sub>	—	271/8	335/3	—	307/11	369/12	341/11	405/22
M - CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	—	243/30	—	—	277/27	—	313/33	377/11
M - CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CO	236/80	—	300/65	270/80	—	334/43	306/18	370/10
M - CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> Cl	207/4	207/6	—	—	—	—	—	—
M - CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> Cl, HCO	173/22	173/27	—	207/27	207/23	—	243/22	241/23
M - CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> 2Cl, CO	137/8	137/6	—	171/10	171/4	—	207/13	207/12
M - CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> 3Cl, HCO	—	—	—	137/10	137/7	—	171/10	171/12
M - CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> 4Cl, HCO	—	—	217/3	—	—	251/8	—	287/7
M - 2(CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl	—	—	189/10	—	—	223/23	—	257/7
M - 2(CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl, CO	—	—	161/1	—	—	195/6	—	229/8
M - 2(CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl, 2CO	—	—	126/10	—	—	160/11	—	196/14

Таблица 2.20

## Данные масс-спектров (2,2,3,3-тетрафторпиропокси)производных полихлорбифенилов

Ион	m/z / интенсивность, %		
	$C_{12}H_4Cl_4OCH_2(CF_2)_2H$	$C_{12}H_4Cl_4OCH_2(CF_2)_2H$	$C_{12}H_4Cl_4(OCH_2(CF_2)_2H)_2$
M	420/100	454/100	550/100
M - $CH_2(CF_2)_2H$	305/25	339/15	435/30
M - $CH_2(CF_2)_2H, CO$	277/35	311/32	—
M - $CH_2(CF_2)_2H, CO, 2Cl$	207/26	241/20	—
M - $CH_2(CF_2)_2H, CO, 3Cl$	171/10	205/7	—
M - $CH_2(CF_2)_2H, CO, 4Cl$	137/9	171/10	—
M - $CH_2(CF_2)_2H, Cl$	—	—	400/60
M - $CH_2(CF_2)_2H, Cl, CH_2(CF_2)_2H$	—	—	285/50
$C_{11}H_3Cl_2$	—	—	207/20
$C_{11}H_3Cl$	—	—	171/12
$HCF_2$	51/10	51/10	52/32

#### 2.2.4. 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. Выше уже были представлены данные квантово-химических расчетов, касающиеся взаимодействия конгенов ПХБ с нуклеофилами (разд. 2.2.1, 2.2.2). Другой возможностью расчета параметров реакций ПХБ, протекающих по механизму  $S_N$ , является применение законов химической термодинамики для термодинамического моделирования (ТДМ) указанных процессов [59]. В статье [60] представлены результаты, полученные при ТДМ взаимодействия конгенов ПХБ смеси «Совол» с  $\text{MeONa}$ . Эти исследования выполнены совместно с сотрудниками Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук 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 смеси «Совол» с  $\text{MeONa}$  необходимо определение следующих термохимических свойств метоксипроизводных ПХБ: стандартная энтальпия образования ( $\Delta H^\circ_{298}$ ), приращение энтальпии от 0 до 298 К ( $H^\circ_{298} - H^\circ_0$ ), стандартная теплоемкость ( $C_{p,298}$ ) и ее зависимость от температуры ( $C_p(T)$ ), энтропия ( $S^\circ_{298}$ ) 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 [61], основанных на анализе структуры молекулы. В качестве конкретных метоксипроизводных выбраны соединения, образованные гипотетически из тех конгенов ПХБ, которые реально присутствуют в технической смеси «Совол» (табл. 2.21). 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 [46]. Очередность замещения атомов хлора в конгенерах ПХБ на метоксигруппы неизвестна и для расчетов не учитывалась.

В табл. 2.22 представлен пример разделения одного из метокси-производных ПХБ на группы по методу групповых составляющих. В табл. 2.23 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 [62; 63] и представлены в табл. 2.24.

Таблица 2.21

**Метоксипроизводные полихлорбифенилов, используемые для ТДМ взаимодействия конгенов смеси «Совол» с MeONa**

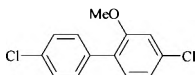
Исходный конгенер (содержание в смеси «Совол», %)*	Метоксипроизводные ПХБ	
	Тип	Расположение заместителей (метокси-группы / атомы хлора)
ПХБ 28 (0.4)	$C_{12}H_5Cl_2(OCH_3)_1$	2- / 4,4'-
	$C_{12}H_4Cl_2(OCH_3)_2$	2,4- / 4'-
	$C_{10}H_6(OCH_3)_1$	2,4,4'- / -
ПХБ 47 (0.5)	$C_{12}H_6Cl_1(OCH_3)_1$	2- / 2',4,4'-
	$C_{12}H_5Cl_2(OCH_3)_2$	2,2'- / 4,4'-
	$C_{12}H_6Cl(OCH_3)_1$	2,2',4- / 4'-
	$C_{12}H_6(OCH_3)_1$	2,2',4,4'- / -
ПХБ 118 (11.1)	$C_{12}H_5Cl_4(OCH_3)_1$	4'- / 2,4,5,3'-
	$C_{12}H_4Cl_3(OCH_3)_1$	5,4'- / 2,4,3'-
	$C_{12}H_4Cl_2(OCH_3)_1$	4,5,4'- / 2,3'-
	$C_{12}H_3Cl(OCH_3)_1$	4,5,3',4'- / 2-
	$C_{11}H_5(OCH_3)_1$	2,4,5,3',4'- / -
ПХБ 153 (6.1)**	$C_{12}H_4Cl_2(OCH_3)_1$	5'- / 2,4,5,2',4'-
	$C_{12}H_3Cl_3(OCH_3)_2$	5,5'- / 2,4,2',4'-
	$C_{12}H_4Cl_1(OCH_3)_1$	5,4',5'- / 2,4,2'-
	$C_{12}H_4Cl_2(OCH_3)_1$	5,2',4',5'- / 2,4-
	$C_{12}H_3Cl(OCH_3)_1$	4,5,2',4',5'- / 2-
	$C_{12}H_4(OCH_3)_1$	2,4,5,2',4',5'- / -
ПХБ 180 (0.6)	$C_{12}H_3Cl_6OCH_3$	4- / 2,3,5,2',4',5'-
	$C_{12}H_3Cl_5(OCH_3)_2$	4,5'- / 2,3,5,2',4'-
	$C_{12}H_4Cl_4(OCH_3)_1$	4,5,5'- / 2,3,2',4'-
	$C_{12}H_4Cl_3(OCH_3)_1$	4,5,2',5'- / 2,3,4'-
	$C_{12}H_3Cl_2(OCH_3)_1$	4,5,2',4',5'- / 2,3-
	$C_{12}H_3Cl(OCH_3)_6$	2,4,5,2',4',5'- / 3-
	$C_{12}H_3(OCH_3)_1$	2,3,4,5,2',4',5'- / -

\* Литературные данные [11; 12];

\*\* Указано суммарное количество для ПХБ 153 и ПХБ 132, так как эти конгенеры элизируются совместно.

Таблица 2.22

**Разделение на группы по методу групповых составляющих на примере 2-метокси-4,4'-дихлорбифенила**



Группа*	Количество групп в молекуле
$C_{ar}-H$	7
$C_{ar}-C_{ar}$	2
$C_{ar}-Cl$	2
$C-O-H_3$	1
$O-(C_{ar})_2$	1
$C-(O)-(C_{ar})-(C_{ar})$	1

\* Символ  $C_{ar}$  является общепринятым обозначением атома углерода в ароматическом кольце.

Таблица 2.23

**Количество групп, составляющих метоксипроизводные полихлорбифенилов**

Количество групп					
$C_{ar}-H$	$C_{ar}-C_{ar}$	$C_{ar}-Cl$	$O-C-H_1$	$O-(C_{ar})_2$	$C-(O)-(C_{ar})-(C_{ar})$
$10 - (x + y)^*$	2	x	y	y	y

\* x и y – количество атомов хлора и метоксигрупп в молекуле соединения соответственно.



Таблица 2.24

**Значения групповых составляющих стандартных  
термодинамических характеристик для газообразных  
метоксипроизводных полихлорбифенилов (по методу Бенсона)**

Группа	Газообразное состояние		
	$\Delta H_{298}^0$ кДж/моль	$S_{298}^0$ Дж/(моль · К)	$C_p^{\infty}$ Дж/(моль · К)
$C-H$	13.81 [63] 13.82 [62]	48.31 [63] 48.27 [62]	13.61 [63] 13.56 [62]
$C-C$	21.66 [63] 20.77 [62]	-36.57 [63] -36.18 [62]	13.12 [63] 13.94 [62]
$C-Cl$	-17.03 [63] -15.91 [62]	77.08 [63] 79.13 [62]	29.33 [63] 30.98 [62]
$C-(O)-(H)$	-42.28 [63]	127.33 [63]	25.92 [63]
$O-(Cv)$	-88.34 [62]	-	4.56 [63]
$C-(O)-(C_{90})-(C)-H$	-22.47 [63]	-	21.52 [63]
Поправка на <i>орто</i> - положение атомов хлора	9.50 [63] 9.21 [62]	0	30.80 [63] 2.094 [62]
Поправка на <i>мета</i> - положение атомов хлора	-5.00 [63]	0	0

Зная состав и количество групп, входящих в молекулу органического соединения (табл. 2.22, 2.23), а также энергетический вклад каждой группы (табл. 2.24), можно рассчитать термохимические свойства исследуемых метоксипроизводных ПХБ простым суммированием. Кроме того, согласно методу Бенсона, необходимо учесть поправки на положения атомов хлора в структуре бифенила (табл. 2.24), которые препятствуют вращению бензольных колец вокруг простой C-C-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 данных 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 (табл. 2.24). Стандартная энтропия рассчитана с помощью уравнения (2.6):

$$\Delta S_{298}^{\circ} = (\Delta H_{298}^{\circ} - \Delta G_{298}^{\circ})/298.15 \quad (2.6)$$

Значения стандартной энтальпии образования и энергии Гиббса, используемые в уравнении (2.6), рассчитаны с помощью программного комплекса *ChemBioDrawUltra 12.0*, а значения стандартной энтропии исходных веществ – с использованием справочных величин [64] (уравнения (2.7) и (2.8)):

$$\Delta S_{298}^{\circ} = S_{298 \text{ соединения}}^{\circ} - \sum S_{298 \text{ исх. веществ}}^{\circ} \quad (2.7)$$

$$S_{298 \text{ соединения}}^{\circ} = \sum S_{298 \text{ исх. веществ}}^{\circ} + (\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ})/298.15 \quad (2.8)$$

Способы расчета, примененные в данной работе, показывают хорошую сходимость значений стандартной энтальпии образования и теплоемкости (табл. 2.25). Для термодинамического моделирования использованы средние значения для  $\Delta H_{298}^{\circ}$  и  $Cp_{298}^{\circ}$ .

С помощью метода групповых составляющих Бенсона [61] также рассчитана температурная зависимость теплоемкости для газообразных метоксипроизводных ПХБ. Значения групповых составляющих для расчета температурной зависимости теплоемкости приведены в табл. 2.26. Полученные данные обработаны полиномом (уравнение (2.9)):

$$Cp = a + b \cdot 10^{-3} T + d \cdot 10^{-6} T^2 + c \cdot 10^5 T^{-2} \quad (2.9)$$

Величины приращения энтальпии от 0 до 298 К рассчитаны с помощью уравнения (2.10) [65]:

$$H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} \approx 0.5 Cp_{298}^{\circ} \times 298.15 \quad (2.10)$$

Таблица 2.25

Результаты расчета стандартной энтальпии образования ( $\Delta H_f^{298}$ ) и теплотемкости ( $C_p^{298}$ ) для ряда метоксипроизводных полихлорифенилов, рассчитанных с помощью программного комплекса ChemBioDrawUltra 12.0 (1) и методом групповых составляющих Бенсона (2)

Соединение	$\Delta H_f^{298}$ , кДж/моль			$\delta$ , %	$C_p^{298}$ , Дж/моль · К			$\delta$ , %
	1	2	среднее		1	2	среднее	
$C_{12}H_7Cl_2(OCH_3)_2$	-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
$C_{12}H_6Cl_4(OCH_3)_2$	-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
$C_{12}H_5Cl_3(OCH_3)_2$	-91.1	-108.6	-99.9	-17.5	262.0	271.7	266.8	-3.6
$C_{12}H_5Cl_2(OCH_3)_2$	-228.4	-380.7	-304.6	-50.0	311.3	292.7	301.9	6.2
$C_{12}H_5Cl(OCH_3)_3$	-365.4	-244.7	-305.0	39.6	286.6	313.7	300.1	-9.0
$C_{12}H_4Cl_2(OCH_3)_3$	-502.5	-516.8	-509.6	-2.8	335.9	334.7	335.3	0.4
$C_{12}H_4(OCH_3)_4$	-639.6	-652.9	-646.2	-2.1	360.5	355.7	358.1	1.3

Окончание табл. 2.25

Соединение	$\Delta H_{\text{сж}}^{\circ}$ , кДж/моль			$\delta$ , %	$\text{Cp}_{\text{ж}}^{\circ}$ , Дж/моль · К			$\delta$ , %
	1	2	среднее		1	2	среднее	
$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_1(\text{OCH}_3)_1$	—118.3	—139.5	—128.9	—16.4	277.2	289.1	283.2	—4.2
$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_2$	—255.5	—275.5	—265.5	—7.6	301.9	310.1	305.9	—2.7
$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_1(\text{OCH}_3)_3$	—392.6	—411.6	—402.1	—4.7	326.5	331.1	328.8	—1.4
$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_2(\text{OCH}_3)_1$	—529.7	—547.6	—538.7	—3.3	351.1	352.1	351.6	—0.3
$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_1(\text{OCH}_3)_5$	—666.8	—683.7	—675.3	—2.5	375.8	373.2	374.5	0.7
$\text{C}_{12}\text{H}_1(\text{OCH}_3)_6$	—803.2	—819.8	—811.5	—2.0	400.4	394.2	397.3	1.6
$\text{C}_{13}\text{H}_3\text{Cl}_1(\text{OCH}_3)_1$	—131.3	—170.3	—150.8	—25.9	255.3	306.5	280.9	—18.2
$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_1(\text{OCH}_3)_2$	—295.6	—306.4	—301.0	—3.6	295.2	327.5	311.3	—10.3
$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_1(\text{OCH}_3)_3$	—419.8	—442.4	—431.1	—5.3	341.7	348.5	345.1	—1.9
$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_1(\text{OCH}_3)_4$	—556.9	—578.5	—567.7	—3.8	366.4	369.5	367.9	—0.9
$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_2(\text{OCH}_3)_5$	—694.0	—714.5	—704.3	—2.9	390.9	390.6	390.8	0.1
$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_1(\text{OCH}_3)_6$	—831.1	—850.6	—840.9	—2.3	415.6	411.6	413.6	0.9
$\text{C}_{12}\text{H}_3(\text{OCH}_3)_7$	—968.3	—986.7	—977.5	—1.9	440.3	432.6	436.4	1.8

Таблица 2.26

Значения групповых составляющих теплоемкости для газообразных метоксипроизводных полихлорбифенилов (по методу Бенсона) [61]

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

Найденные значения всех вышеперечисленных термодинамических свойств метоксипроизводных ПХБ в газообразном состоянии представлены в табл. 2.27.

Анализ данных, приведенных в табл. 2.27, показывает, что  $\Delta H_{298}^\circ$  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», а также многие другие процессы неполного метоксилирования конгенов.

На основании представленных расчетных данных (табл. 2.27) с использованием ТДМ и программного комплекса HSC 6.1 проведено моделирование взаимодействия смеси «Совол» с MeONa в соотношениях смесь «Совол» : MeONa = 1 : 4 или 1 : 5 в среде ДМСО и в интервале температур от 0 до 170 °С при общем давлении 1 атм. Исходные данные для ТДМ аналогичны сведениям из экспериментальной работы [41]. При моделировании учтено образование хлорида натрия, а также монооксида, диоксида углерода, воды и хлороводорода – продуктов разложения конгенов ПХБ смеси «Совол». Данные ТДМ о суммарном равновесном содержании газообразных метоксипроизводных ПХБ, образовавшихся при взаимодействии смеси «Совол» и MeONa, приведены в табл. 2.28.

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 (табл. 2.28). 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 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 при соотношении смесь «Совол» : MeONa = 1 : 6 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 метоксигруппы. 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 контролируемыми продуктами при соотношении смесь «Совол» : MeONa = 0.025 : 0.150.

Вместе с тем, на основании экспериментальных данных [41] установлено, что при проведении взаимодействия смеси «Совол» (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» с MeONa в реакциях нуклеофильного замещения квантово-химические расчеты являются более корректными по сравнению с термодинамическими.

Таблица 2.27

**Термохимические свойства газообразных  
метоксипроизводных полихлорифенилов**

Соединение	$\Delta H_{298}^\circ$ кДж/моль	$\Delta G_{298}^\circ$ кДж/моль	$S^\circ$ Дж/моль · К	$IP_{298}^\circ - H_{298}^\circ$ 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)				$C_p^{298}$ Дж/моль · К
						a	b	c	d	
$C_{10}H_7Cl_2(OCH_3)_1$	-41.8	125.7	594.4	35.3	662	103.6	688.5	-43.6	-284.8	234.2
$C_{10}H_7Cl_2(OCH_3)_2$	-178.4	41.0	933.9	38.4	670	95.8	820.8	-49.4	-331.8	257.0
$C_{12}H_7(OCH_3)_4$	-314.9	-43.7	1273.5	41.6	678	87.7	952.6	-55.4	-378.4	279.8
$C_{12}H_6Cl_2(OCH_3)_1$	-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
$C_{10}H_8Cl(OCH_3)_4$	-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
$C_{12}H_7Cl_1(OCH_3)_1$	-99.9	82.5	777.2	40.5	747	153.6	652.5	-47.9	-281.9	266.8
$C_{12}H_7Cl_1(OCH_3)_2$	-304.6	-2.1	1116.5	43.6	755	145.6	784.8	-53.7	-328.9	301.9
$C_{12}H_7Cl_2(OCH_3)_3$	-305.0	-86.8	1456.1	46.8	763	137.	916.6	-59.6	-375.5	300.1
$C_{12}H_7Cl_2(OCH_3)_4$	-509.6	-171.4	1795.6	49.9	771	129.9	1048.3	-65.6	-422.1	335.3
$C_{12}H_7(OCH_3)_5$	-646.2	-256.1	2135.1	53.0	778	122.1	1180.1	-71.5	-468.7	358.1
$C_{12}H_7Cl_1(OCH_3)_1$	-128.9	60.9	868.5	43.1	789	178.7	634.5	-50.0	-280.4	283.2
$C_{12}H_7Cl_1(OCH_3)_2$	-265.5	-23.7	1208.0	46.2	797	170.6	766.8	-55.9	-327.4	305.9

Окончание табл. 2.27

Соединение	$\Delta H_{298}^\circ$ кДж/моль	$\Delta C_{p, 298}^\circ$ кДж/моль	$S^\circ$ , Дж/моль · К	$H_{298}^\circ - H_{0, 0}^\circ$ кДж/моль	$T_{\text{ам}}, \text{ К}$	$C_p = a + b \cdot 10^{-3} T + d \cdot 10^{-6} T^2 + c \cdot 10^5 T^{-2}$ Дж/(моль · К)				$C_p^\circ$ Дж/моль · К
						a	b	c	d	
$C_{12}H_1Cl(OCH_3)_3$	—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
$C_{12}H_1(OCH_3)_6$	—811.5	—362.3	2566.6	58.8	829	139.1	1294.4	—79.5	—514.2	397.3
$C_{12}H_1Cl(OCH_3)_8$	—150.8	12.6	1064.2	45.7	820	203.7	616.5	—52.1	—278.9	280.9
$C_{12}H_1Cl_3(OCH_3)_2$	—301.0	—93.7	1448.9	48.8	870	195.6	748.8	—58.0	—325.9	311.3
$C_{12}H_1Cl_1(OCH_3)_3$	—431.1	—129.9	1638.9	51.9	848	187.8	880.6	—63.9	—372.5	345.1
$C_{12}H_1Cl_1(OCH_3)_4$	—567.7	—214.5	1978.4	55.1	855	179.9	1012.3	—69.9	—419.1	367.9
$C_{12}H_1Cl_2(OCH_3)_5$	—704.3	—299.2	2317.8	58.2	863	172.2	1144.1	—75.8	—465.7	390.8
$C_{12}H_1Cl_1(OCH_3)_6$	—840.9	—383.8	2657.3	61.4	871	164.1	1276.4	—81.7	—512.7	413.6
$C_{12}H_1(OCH_3)_7$	—977.5	—468.5	2996.8	64.5	879	156.3	1408.2	—87.6	—559.3	436.4
<i>MeONa</i> [66]	—366.2	—	110.6	9.9	673	42.8	67.1	—0.5	41.9	66.1
<i>DMSO</i> [67]	—151.3	—	306.3	13.2	462	51.9	179.6	—9.0	—61.5	88.6



Таблица 2.28

Суммарное равновесное содержание газообразных метоксипроизводных полихлорбензолов, образовавшихся при взаимодействии конгенеров смеси «Совол» и MeONa в условиях

ТДМ (T=170 °C, P = 1 атм)

Конгенеры ПХБ*				
$C_{12}H_7Cl_4$	$C_{12}H_6Cl_5$	$C_{12}H_5Cl_6$	$C_{12}H_4Cl_7$	$C_{12}H_3Cl_8$
Мольное соотношение смесь «Совол»: MeONa = 0.025 : 0.1				
$C_{12}H_7Cl_3$ 37,60	$C_{12}H_6Cl_4$ 3,14 · 10 <sup>-6</sup>	$C_{12}H_5Cl_5$ 3,09 · 10 <sup>-12</sup>	$C_{12}H_4Cl_6$ 2,86 · 10 <sup>-19</sup>	$C_{12}H_3Cl_7$ 4,73 · 10 <sup>-27</sup>
$C_{12}H_7Cl_2(OCH_3)_1$ 9,06 · 10 <sup>-8</sup>	$C_{12}H_6Cl_3(OCH_3)_2$ 5,76 · 10 <sup>-11</sup>	$C_{12}H_5Cl_4(OCH_3)_3$ 4,86 · 10 <sup>-14</sup>	$C_{12}H_4Cl_5(OCH_3)_4$ 4,10 · 10 <sup>-17</sup>	$C_{12}H_3Cl_6(OCH_3)_5$ 2,04 · 10 <sup>-17</sup>
$C_{12}H_7Cl(OCH_3)_2$ 2,22 · 10 <sup>-1</sup>	$C_{12}H_6Cl_2(OCH_3)_3$ 1,87 · 10 <sup>-7</sup>	$C_{12}H_5Cl_3(OCH_3)_4$ 1,62 · 10 <sup>-10</sup>	$C_{12}H_4Cl_4(OCH_3)_5$ 1,33 · 10 <sup>-13</sup>	$C_{12}H_3Cl_5(OCH_3)_6$ 2,44 · 10 <sup>-7</sup>
$C_{12}H_7(OCH_3)_3$ 0,70	$C_{12}H_6Cl(OCH_3)_4$ 6,09 · 10 <sup>-5</sup>	$C_{12}H_5Cl_2(OCH_3)_5$ 5,14 · 10 <sup>-7</sup>	$C_{12}H_4Cl_3(OCH_3)_6$ 2,13 · 10 <sup>-11</sup>	$C_{12}H_3Cl_4(OCH_3)_7$ 3,65 · 10 <sup>-15</sup>
—	$C_{12}H_6(OCH_3)_4$ 1,98	$C_{12}H_5Cl(OCH_3)_6$ 1,67 · 10 <sup>-3</sup>	$C_{12}H_4Cl_2(OCH_3)_7$ 1,41 · 10 <sup>-6</sup>	$C_{12}H_3Cl_3(OCH_3)_8$ 1,19 · 10 <sup>-9</sup>
—	—	$C_{12}H_5(OCH_3)_5$ 5,43	$C_{12}H_4Cl(OCH_3)_8$ 5,53 · 10 <sup>-10</sup>	$C_{12}H_3Cl_2(OCH_3)_9$ 3,86 · 10 <sup>-6</sup>
—	—	—	$C_{12}H_4(OCH_3)_6$ 13,40	$C_{12}H_3Cl(OCH_3)_{10}$ 1,26 · 10 <sup>-2</sup>
—	—	—	—	$C_{12}H_3(OCH_3)_7$ 40,90

Продолжение табл. 2.28

Конгенеры ПХБ*				
$C_{12}H_7Cl_4$	$C_{12}H_6Cl_4$	$C_{12}H_5Cl_5$	$C_{12}H_4Cl_6$	$C_{12}H_3Cl_7$
Мольное соотношение смесь «Совол» : MeONa = 0.025 : 0.12				
$C_{12}H_7Cl_3$ 10.80	$C_{12}H_6Cl_3$ $1.09 \cdot 10^{-7}$	$C_{12}H_5Cl_4$ $1.29 \cdot 10^{-14}$	$C_{12}H_4Cl_5$ $1.45 \cdot 10^{-22}$	$C_{12}H_3Cl_6$ $2.90 \cdot 10^{-21}$
$C_{12}H_7Cl_2(OCH_3)_1$ $9.78 \cdot 10^{-8}$	$C_{12}H_6Cl_2(OCH_3)_2$ $7.52 \cdot 10^{-12}$	$C_{12}H_5Cl_2(OCH_3)_3$ $7.83 \cdot 10^{-20}$	$C_{12}H_4Cl_2(OCH_3)_4$ $7.83 \cdot 10^{-20}$	$C_{12}H_3Cl_2(OCH_3)_5$ $4.73 \cdot 10^{-20}$
$C_{12}H_7Cl(OCH_3)_2$ $9.05 \cdot 10^{-1}$	$C_{12}H_6Cl(OCH_3)_3$ $9.23 \cdot 10^{-8}$	$C_{12}H_5Cl(OCH_3)_4$ $9.65 \cdot 10^{-12}$	$C_{12}H_4Cl(OCH_3)_5$ $9.61 \cdot 10^{-16}$	$C_{12}H_3Cl(OCH_3)_6$ $2.13 \cdot 10^{-10}$
$C_{12}H_7(OCH_3)_4$ 10.90	$C_{12}H_6(OCH_3)_5$ $1.13 \cdot 10^{-3}$	$C_{12}H_5(OCH_3)_6$ $1.16 \cdot 10^{-7}$	$C_{12}H_4(OCH_3)_7$ $3.18 \cdot 10^{-12}$	$C_{12}H_3(OCH_3)_8$ $1.20 \cdot 10^{-15}$
—	—	$C_{12}H_4Cl(OCH_3)_1$ $1.42 \cdot 10^{-3}$	$C_{12}H_3Cl(OCH_3)_2$ $1.45 \cdot 10^{-7}$	$C_{12}H_2Cl(OCH_3)_3$ $1.48 \cdot 10^{-11}$
—	—	$C_{12}H_3Cl(OCH_3)_4$ 17.40	$C_{12}H_2Cl(OCH_3)_5$ $2.87 \cdot 10^{10}$	$C_{12}H_1Cl(OCH_3)_6$ $1.81 \cdot 10^{-7}$
		—	$C_{12}H_1(OCH_3)_6$ 19.61	$C_{12}H_0(OCH_3)_7$ $2.23 \cdot 10^{-6}$
Мольное соотношение смесь «Совол» : MeONa = 0.025 : 0.15				
$C_{12}H_7Cl_1$ 0	$C_{12}H_6Cl_1$ 0	$C_{12}H_5Cl_1$ 0	$C_{12}H_4Cl_1$ 0	$C_{12}H_3Cl_1$ 0
$C_{12}H_7Cl_2(OCH_3)_1$ 0	$C_{12}H_6Cl_2(OCH_3)_2$ 0	$C_{12}H_5Cl_2(OCH_3)_3$ 0	$C_{12}H_4Cl_2(OCH_3)_4$ 0	$C_{12}H_3Cl_2(OCH_3)_5$ 0

Окончание табл. 2.28

Конгенеры ПХБ*				
$C_{12}H_7Cl$	$C_{12}H_6Cl$	$C_{12}H_5Cl$	$C_{12}H_4Cl$	$C_{12}H_3Cl$
$C_{12}H_7Cl(OCH_3)_2$ 0	$C_{12}H_6Cl_2(OCH_3)_2$ 0	$C_{12}H_5Cl_2(OCH_3)_2$ 0	$C_{12}H_4Cl_2(OCH_3)_2$ 0	$C_{12}H_3Cl_2(OCH_3)_2$ 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	$C_{12}H_3Cl_3(OCH_3)_3$ 0
—	$C_{12}H_6(OCH_3)_4$ 18.50	$C_{12}H_5Cl(OCH_3)_4$ 20.30	$C_{12}H_4Cl_2(OCH_3)_4$ 0	$C_{12}H_3Cl_3(OCH_3)_4$ 0
—	—	—	$C_{12}H_4Cl(OCH_3)_3$ 0	$C_{12}H_3Cl_2(OCH_3)_3$ 0
—	—	—	$C_{12}H_4(OCH_3)_6$ 20.10	$C_{12}H_3Cl(OCH_3)_6$ 0
				$C_{12}H_3(OCH_3)_7$ 24.50

\* Соединения в конечной ГФ, мол. %.

## 2.2.5. Исследование влияния соразтворителя на алкоксилирование конгенеров полихлорбифенилов в среде диметилсульфоксида

### 2.2.5.1. Взаимодействие конгенеров полихлорбифенилов с метоксидом натрия в среде метанола и диметилсульфоксида

Как показано в предыдущих разделах, конверсия конгенеров ПХБ во взаимодействиях с алкоксидами одноатомных алифатических спиртов в среде ДМСО является неполной. Несмотря на экспериментальные трудности, исследования нуклеофильного замещения атомов хлора в ПХБ на алкоксигруппы продолжены, а методики взаимодействий технических смесей ПХБ с  $\text{MeONa}$  в среде ДМСО усовершенствованы [68]. Данный цикл исследований выполнен в сотрудничестве с д. х. н. В. П. Боярским и к. х. н. Т. Ш. Хайбуловой (Санкт-Петербургский государственный университет).

Существенное влияние на полноту протекания реакции оказывает ограниченная растворимость конгенеров ПХБ в ДМСО. Одним из приемов, повышающих растворимость исходных соединений в выбранном растворителе, является введение в систему соразтворителя. Для оптимизации взаимодействия ПХБ с  $\text{MeONa}$  в качестве соразтворителя был использован  $\text{MeOH}$ , что позволило увеличить растворимость исходных конгенеров ПХБ в реакционной смеси. Однако  $\text{MeOH}$  является протонным растворителем, и его использование в избытке препятствует эффективному протеканию реакций по механизму  $S_N$ . При расчете необходимого количества  $\text{MeOH}$  был учтен его объем, необходимый для образования соответствующего количества  $\text{MeONa}$ , а также избыток  $\text{MeOH}$ , способствующий повышению растворимости конгенеров ПХБ в системе растворителей ДМСО и  $\text{MeOH}$ .

С этой целью с помощью программного пакета *ChemCAD* была построена номограмма для смеси  $\text{MeOH} : \text{ДМСО}$  при нормальном давлении (1 атм) (рис. 2.19). Согласно номограмме, при массовом отношении  $\text{MeOH} : \text{ДМСО}$ , равном приблизительно 1 : 8 (объемное соотношение 1 : 5), температура кипения такой смеси должна составлять около 115 °С.

Действительно, проведенный эксперимент показывает, что температура кипения реакционной массы при загрузке всех реагентов составляет 114–115 °С.

Согласно методике, после образования *in situ*  $\text{MeONa}$  необходимо отогнать избыток  $\text{MeOH}$  из реакционной среды, при этом наблюдается вспенивание  $\text{MeONa}$ , растворенного в остатках  $\text{MeOH}$ , после чего про-

изводится расчет объема MeOH, оставшегося в реакторе, путем вычитания из первоначально внесенного объема MeOH отогнанного количества и количества, необходимого для образования MeONa. Исходя из расчетных данных, определяется необходимый для реакции объем ДМСО.

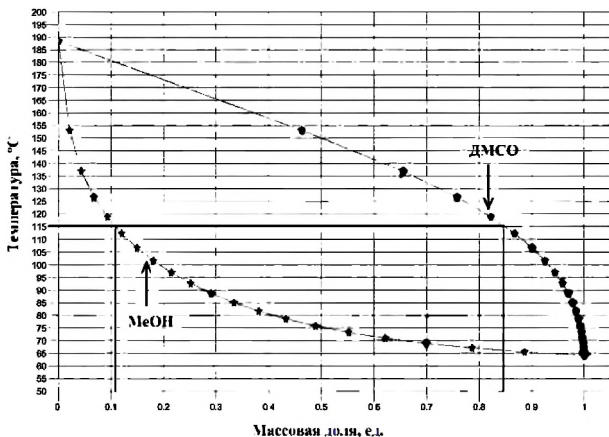


Рис. 2.19. Номограмма, рассчитанная с помощью программы ChemCAD, для смеси MeOH : ДМСО при нормальном давлении (1 атм)

На основании полученных сведений были проведены взаимодействия смесей «Трихлорбифенил» и «Совол» с MeONa в системе растворителей MeOH и ДМСО. Количество использованного MeONa определяется его кратностью среднеарифметическому количеству атомов хлора, содержащихся в конгенерах каждой технической смеси ПХБ: трехкратный – для смеси «Трихлорбифенил» (содержит преимущественно трихлорбифенилы), и пятикратный – для смеси «Совол» (содержит преимущественно пентахлорбифенилы).

При использовании предлагаемой методики и по результатам ГХ-МС было установлено, что взаимодействие конгенеров ПХБ смеси «Совол» с MeONa в среде ДМСО (мольное соотношение смеси «Совол» : MeONa = 1 : 5, объемное соотношение MeOH : ДМСО = 1 : 5, 8 ч, 114–115 °C) протекает исчерпывающе, конверсия составляет 100 %, и образуются различные производные (схема 2.5).

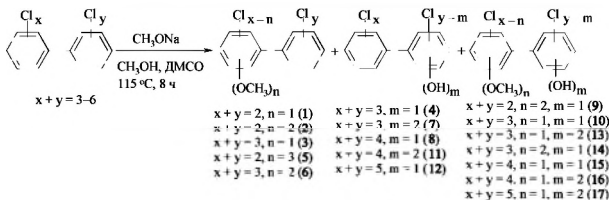


Схема 2.5. Взаимодействия конгенов смеси «Совол» с метоксидом натрия в среде метанола и диметилсульфоксида

Методом ГХ-МС показано, что в этих условиях конгены смеси «Совол» полностью трансформировались:

- трихлорированные – в метоксидихлорбифенилы;
- тетрахлорированные – в метокситрихлорбифенилы, диметоксидихлорбифенилы и гидрокситрихлорбифенилы;
- пентахлорированные – в гидрокситетрахлорбифенилы, дигидрокситрихлорбифенилы, диметокситрихлорбифенилы, триметоксидихлорбифенилы, метокси(гидрокси)трихлорбифенилы и диметокси(гидрокси)дихлорбифенилы;
- гексахлорированные – в гидроксипентахлорбифенилы, дигидрокситетрахлорбифенилы, метокси(гидрокси)тетрахлорбифенилы, диметокси(гидрокси)трихлорбифенилы и метокси(дигидрокси)-трихлорбифенилы;
- гептахлорированные – в дигидроксипентахлорбифенилы и метокси(дигидрокси)тетрахлорбифенилы.

В табл. 2.29 представлены перечень перечисленных продуктов с указанием количеств изомеров, значений молекулярных ионов, зарегистрированных в условиях ГХ-МС, для каждого вида производных и их относительное содержание, на рис. 2.20 – хроматограмма идентифицированных соединений.

Таблица 2.29

Виды производных, значения их молекулярных ионов, количество изомеров и содержание в результирующей смеси продуктов<sup>2</sup>

Шифр продукта	Структурная формула	Молекулярный ион, m/z	Число изомеров	Содержание, %
1	$C_{12}H_7Cl_1OCH_1$	252	2	1.50
2	$C_{12}H_6Cl_1(OCH_1)_2$	282	11	12.04
3	$C_{12}H_6Cl_1OCH_1$	286	7	5.79
4	$C_{12}H_6Cl_1OH$	272	4	4.85
5	$C_{12}H_5Cl_1(OCH_1)_1$	312	5	1.69
6	$C_{12}H_5Cl_1(OCH_1)_2$	316	2	0.50
7	$C_{12}H_5Cl_1(OH)_2$	288	5	0.86
8	$C_{12}H_5Cl_1OH$	306	15	31.14
9	$C_{12}H_5Cl_1(OCH_1)_2OH$	298	6	2.56
10	$C_{12}H_5Cl_1(OCH_1)_1OH$	302	17	19.99
11	$C_{12}H_4Cl_1(OH)_2$	322	11	11.22
12	$C_{12}H_4Cl_1OH$	340	3	0.70
13	$C_{12}H_4Cl_1(OCH_1)_2(OH)_1$	318	1	0.08
14	$C_{12}H_4Cl_1(OCH_1)_2(OH)$	332	5	1.49
15	$C_{12}H_4Cl_1(OCH_1)_1(OH)$	336	10	3.37
16	$C_{12}H_4Cl_1(OCH_1)_1(OH)_2$	352	1	2.13
17	$C_{12}H_4Cl_1(OCH_1)_2(OH)_2$	356	1	0.09

<sup>2</sup> Соотношение смесь «Совол»: MeONa = 1 : 5 в среде ДМСО и MeOH, 8 ч.

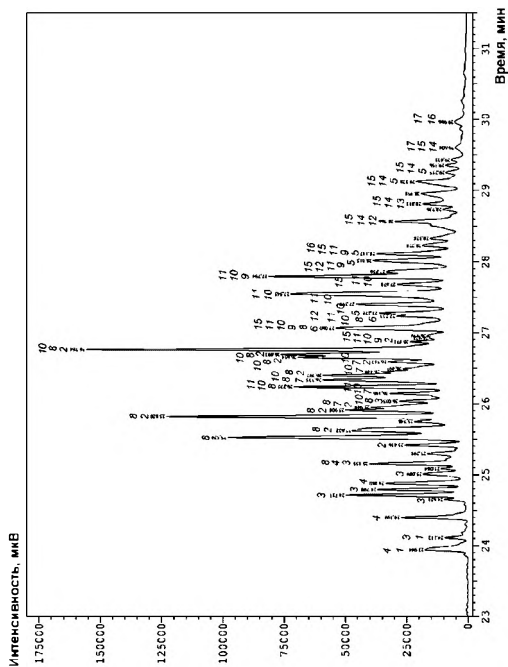


Рис. 2.20. Хроматограмма результирующей смеси продуктов взаимодействия при соотношении смеси «Совол» : MeONa = 1 : 5, 8 ч

\* Цифрами указаны производные ПХБ в соответствии с шифрами (схема 2.5, табл. 2.29)).



Для сравнения было проведено взаимодействие конгенеров ПХБ смеси «Совол» с MeONa при мольном соотношении 1 : 6 при прочих равных условиях и по результатам анализа продуктов реакции методом ГХ-МС было установлено, что при исчерпывающей конверсии исходных соединений зарегистрировано образование монохлорбифенила, дихлорбифенила и токсичного – хлордифензофурана. Остальные продукты реакции были такими же, как и при соотношении смеси «Совол» : MeONa = 1 : 5, с небольшими вариациями количественных вкладов образовавшихся соединений. Следовательно, введение в реакционную среду избытка нуклеофила (MeONa) способствует образованию нежелательных высокотоксичных продуктов, и реализация такой химической переработки ПХБ является недопустимой.

Для сравнения было проведено взаимодействие конгенеров ПХБ смеси «Совол» с MeONa при мольном соотношении 1 : 4 при прочих равных условиях и по результатам анализа продуктов реакции методом ГХ-МС было установлено, что конверсия исходной смеси «Совол» составляет ~ 90 %. Следовательно, недостаток нуклеофила (MeONa) не способствует исчерпывающей конверсии конгенеров ПХБ смеси «Совол», и такой способ химической переработки ПХБ также является нежелательным.

Результаты этих сравнительных взаимодействий доказывают, что оптимальным является мольное соотношение смеси «Совол» : MeONa, равное 1 : 5.

При применении аналогичных методик для смеси «Трихлорбифенил» установлено, что при проведении взаимодействия с MeONa при соотношении 1 : 12 при прочих равных условиях (ДМСО, 114–115 °С, 8 ч) и по результатам анализа продуктов реакции методом ГХ-МС конверсия смеси ПХБ составила 92 %, а при проведении взаимодействия смеси «Трихлорбифенил» с MeONa при соотношении 1 : 3 (ДМСО, 114–115 °С, 24 ч) конверсия смеси ПХБ составила 85 %. Не прореагировали в условиях реакции дихлорбифенилы и трихлорбифенилы. Основными продуктами реакции идентифицированы гидрокси-, метокси-, метокси(гидрокси)производные (табл. 2.30, рис. 2.21<sup>1</sup>).

---

<sup>1</sup> На рис. 2.21 цифрами указаны производные ПХБ в соответствии с шифрами табл. 2.30.

Таблица 2.30

**Виды производных, значения их молекулярных ионов,  
количество изомеров и содержание  
в результирующей смеси продуктов<sup>1</sup>**

Шифр продукта	Структурная формула	Молекулярный ион, m/z	Число изомеров	Содержание, %
I	$C_{12}H_{10}$	154	1	0.62
II	$C_{12}H_8O$	168	1	0.06
III	$C_{12}H_7Cl$	188	3	5.11
IV	$C_{12}H_8Cl_2$	222	4	7.59
V	$C_{12}H_7Cl_3$	256	1	0.08
1	$C_{13}H_9Cl_2(OCH_3)$	252	11	20.67
2	$C_{13}H_8Cl_3(OCH_3)_2$	282	11	2.23
4	$C_{12}H_8Cl_4(OH)$	272	15	6.43
8	$C_{12}H_7Cl_5(OH)$	306	3	0.47
10	$C_{12}H_7Cl_6(OCH_3)(OH)$	302	5	0.27
18	$C_{12}H_9OCH_3$	184	3	0.78
19	$C_{12}H_8(OCH_3)_2$	214	1	0.33
20	$C_{12}H_8Cl(OCH_3)$	218	8	12.67
21	$C_{13}H_8Cl(OH)$	204	1	0.68
22	$C_{12}H_7(OCH_3)_3$	244	1	0.48
23	$C_{12}H_7Cl(OCH_3)_2$	248	5	6.94
24	$C_{12}H_7Cl_2(OH)$	238	18	24.80
25	$C_{13}H_7Cl(OCH_3)(OH)$	234	3	1.24
26	$C_{12}H_6Cl(OCH_3)_3$	278	2	0.51
27	$C_{12}H_6Cl_2(OCH_3)(OH)$	268	19	8.04

<sup>1</sup> Соотношение смесь «Трихлорбензил»: MeONa = 1 : 12 в среде ДМСО и MeOH. 8 ч.

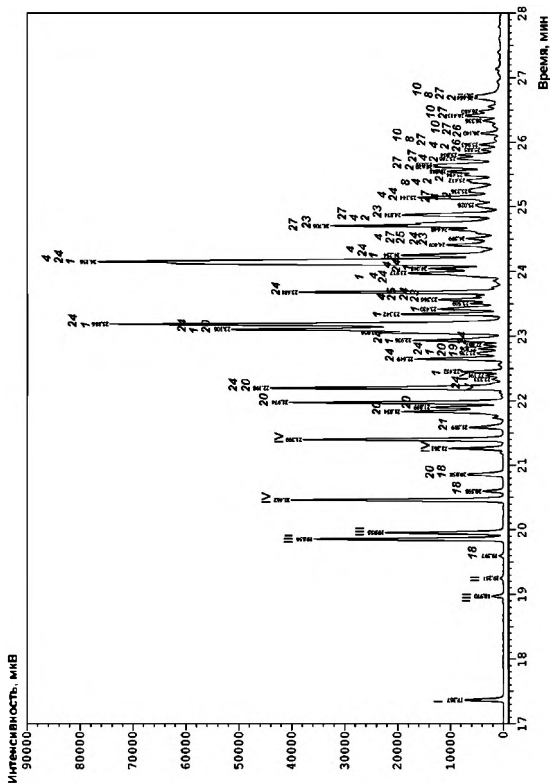


Рис. 2.21. Хроматограмма результирующей смеси продуктов взаимодействия при соотношении смесь «Трихлорбензил» : MeONa = 1 : 12, 8 ч

Таким образом, введение соразработителя (MeOH) в зону реакции конгенов ПХБ с MeONa в среде ДМСО приводит к снижению температуры реакционной массы и к 100 %-й конверсии исходных смесей ПХБ. Исчерпывающая конверсия ПХБ в реакции с алкоксидом одноатомного спирта установлена впервые.

### 2.2.5.2. Взаимодействие конгенов полихлорбифенилов с этанолом и гидроксидом в среде диметилсульфоксида

Успешность методики, представленной в этом разделе, также в большей степени зависит от синергизма действия растворителей. Первым шагом здесь является образование *in situ* этоксида калия (EtOK) из этанола и КОН при мольном соотношении EtOH : КОН, равном 2 : 1. При достижении равновесного состояния часть щелочи остается свободной (непрореагировавшей). Затем в зону реакции вносится смесь EtOH и ДМСО в определенном объемном соотношении, реакционная масса нагревается примерно до 120–130 °С до полного растворения КОН (схема 2.6) [69]. Далее при постепенном повышении температуры вносят раствор смеси «Совол» в ДМСО.

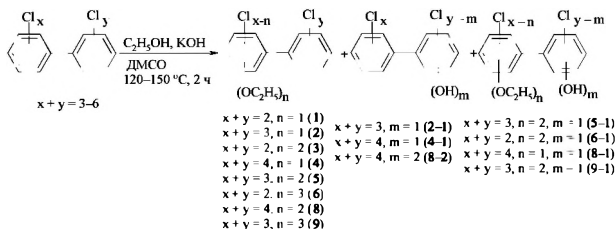


Схема 2.6. Взаимодействие конгенов смеси «Совол» с этанолом в присутствии калийной щелочи в среде диметилсульфоксида

Экспериментально установлено, что лучшие результаты получены при проведении реакции при мольном соотношении реагентов смесь «Совол» : КОН : EtOH : ДМСО = 1 : 4 : 8 : 20, конечной температуре реакционной массы 150 °С, времени реакции 2 ч. По окончании процесса регистрируется менее 1 % исходных тетрахлорбифенилов – ПХБ 52 и ПХБ 44. Установлено, что в результате проведенных реакций в качестве производных образуются этокси-, гидрокси- и этокси(гидрокси)производные ПХБ. В табл. 2.31 представлены структуры

и относительное содержание всех идентифицированных продуктов, на рис. 2.22 – хроматограмма продуктов взаимодействия смеси «Совол» с EtOH и KOH.

Данные, полученные при изучении реакции в зависимости от времени, показывают, что в ходе взаимодействия происходит серия последовательных превращений: первым этапом является быстрое замещение атома хлора на этоксигруппу, а затем образование гидроксипроизводных.

Таблица 2.3.1

**Виды производных, значения их молекулярных ионов, количество изомеров и содержание в результирующей смеси продуктов<sup>5</sup>**

Шифр продукта	Структурная формула	Молекулярный ион m/z	Число изомеров	Содержание, %
ПХБ 52, ПХБ 44	$C_{12}H_7Cl$	290	2	0.9
1	$C_{12}H_7Cl_2OC_2H_5$	266	5	1.8
2	$C_{12}H_6Cl_3OC_2H_5$	300	14	12.4
2-1	$C_{12}H_6Cl_3OH$	272	7	4.4
3	$C_{12}H_6Cl_2(OC_2H_5)_2$	310	16	7.9
4	$C_{12}H_5Cl_4OC_2H_5$	334	5	1.8
4-1	$C_{12}H_5Cl_4OH$	306	16	25.8
5	$C_{12}H_5Cl_3(OC_2H_5)_2$	344	17	9.2
5-1	$C_{12}H_5Cl_3(OC_2H_5)OH$	316	15	15.0
6	$C_{12}H_5Cl_2(OC_2H_5)_3$	354	13	7.1
6-1	$C_{12}H_5Cl_2(OC_2H_5)_2OH$	326	4	2.3
8	$C_{12}H_4Cl_4(OC_2H_5)_2$	378	2	1.2
8-1	$C_{12}H_4Cl_4(OC_2H_5)OH$	350	14	6.7
8-2	$C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$	322	3	0.9
9	$C_{12}H_4Cl_3(OC_2H_5)_3$	388	1	0.9
9-1	$C_{12}H_4Cl_3(OC_2H_5)_2OH$	360	1	1.1

<sup>5</sup> Мольное соотношение смесь «Совол» : KOH : EtOH : DMSO = 1 : 4 : 8 : 20, 2 ч, 150 °C



### 2.2.5.3. Особенности масс-спектров гидрокси-, метокси(гидрокси)- и этокси(гидрокси)производных полихлорбифенилов

**Гидроксипроизводные ПХБ.** Для масс-спектров гидроксипроизводных ПХБ характерно наличие базовых молекулярных ионов. В масс-спектрах моногидроксипроизводных ПХБ распад молекулярного иона может сопровождаться либо уходом сразу двух атомов хлора, либо последовательным отрывом атомов хлора [70; 71]. Затем происходит разрыв одного из фенильных колец, при этом уходит  $\text{HCO}^-$ -группа, и только после этого – третий атом хлора. Регистрируется характерный для всех масс-спектров гидроксипроизводных ПХБ пик с  $m/z$  171  $[\text{C}_{11}\text{H}_4\text{Cl}]^{+}$  средней интенсивности.

В масс-спектрах дигидроксипроизводных ПХБ молекулярный ион имеет максимальную интенсивность. Распад молекулярного иона характеризуется отрывом двух атомов хлора, затем последовательно уходят две  $\text{HCO}$ -группы, далее отрываются оставшиеся атомы хлора. На рис. Б.72–Б.77 (прил. Б) представлены типичные масс-спектры, характерные для каждого вида гидроксипроизводных. В табл. 2.32 приведены данные масс-спектров гидроксипроизводных ПХБ.

Таблица 2.32

Данные масс-спектров гидроксипроизводных полихлорбифенилов

Ион	m/z / интенсивность, %							
	$C_{12}H_6Cl_4OH$	$C_{12}H_5Cl_4OH$	$C_{12}H_4Cl_4OH$	$C_{12}H_3Cl_4(OH)_2$	$C_{12}H_2Cl_4(OH)_2$	$C_{12}HCl_4(OH)_2$	$C_{12}H_0Cl_4(OH)_2$	$C_{12}H_0Cl_4(OH)_2$
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	



**Метокси(гидроксид)производные ПХБ.** Для масс-спектров метокси(гидроксид)производных ПХБ характерно наличие пиков молекулярных ионов. Как и в случае метоксипроизводных, фрагментация метокси(гидроксид)производных соответствует двум типам. Часть масс-спектров содержит пики ионов  $[M - CH_3Cl]^+$  высокой интенсивности, в некоторых случаях они являются базовыми. Наличие пиков таких ионов соответствует нахождению метокси-группы в *орто*-положении. Другая часть масс-спектров содержит в качестве базовых пики молекулярных ионов и характеристичные пики ионов  $[M - CH_3CO]^+$  средней интенсивности. Такая фрагментация соответствует нахождению метокси-группы в *пара*-положении. В целом фрагментация молекулярных ионов метокси(гидроксид)производных проходит аналогично фрагментации метоксипроизводных. На рис. Б.78–Б.84 (прил. Б) представлены типичные масс-спектры, характерные для каждого вида метокси(гидроксид)производных. В табл. 2.33 приведены данные масс-спектров метокси(гидроксид)производных ПХБ.

**Этоксид(гидроксид)производные ПХБ.** Для этокси(гидроксид)производных ПХБ характерно наличие молекулярных ионов, которые не являются базовыми (табл. 2.34; рис. Б.85–Б.88, прил. Б).

В масс-спектрах моноэтокси(гидроксид)производных ПХБ базовым является пик иона, отвечающий отрыву молекулы этилена  $[C_2H_4]^+$ . Далее происходит отрыв атома  $Cl^+$ , затем – последовательный выброс двух  $HCO^+$ -групп, и затем отрывается оставшийся атом  $Cl$  с образованием пика иона  $[C_{10}H_5]^+$ .

В масс-спектрах диэтокси(гидроксид)производных ПХБ присутствуют пики молекулярных ионов средней интенсивности. Аналогично фрагментации диэтоксипроизводных ПХБ идет последовательный отрыв двух молекул этилена с образованием пика иона тригидрокси-полихлорбифенила, который обладает максимальной интенсивностью. Характеристичным является отрыв атома  $Cl^+$  и трех  $HCO^+$ -групп.

Сравнение масс-спектров этокси(гидроксид)производных ПХБ с масс-спектрами однотипных этоксипроизводных показывает, что характер фрагментации молекулярных ионов этих производных является похожим.

Таблица 2.33

Данные масс-спектров метокси(гидроксипроизводных полихлорифенилов

Ион	m/z / интенсивность, %			
	$C_{10}H_7Cl_2(OCH_3)OH$		$C_{10}H_7Cl_2(OCH_3)OH$	
M	268/100	268/100	302/100	336/100
M - CH <sub>3</sub>	253/4	253/2	287/3	321/4
M - Cl	233/3	233/6	267/10	301/10
M - HCl	232/7	232/2	266/5	300/10
M - CH <sub>3</sub> , CO	225/12	225/28	259/2	293/3
M - CH <sub>3</sub> , Cl	218/89	218/19	252/72	286/25
M - 2Cl	198/6	198/10	232/32	266/83
M - CH <sub>3</sub> , CO, HCl	189/8	189/7	223/10	257/11
M - CH <sub>3</sub> , 2Cl	183/2	183/6	217/13	251/13
M - CH <sub>3</sub> , CO, OH, Cl	173/1	173/13	207/9	241/5
M - CH <sub>3</sub> , 2CO, Cl	162/4	162/7	196/7	230/11
M - CH <sub>3</sub> , CO, 2Cl	155/9	155/13	189/22	223/29
M - CH <sub>3</sub> , CO, O, 2Cl	139/5	139/9	173/6	207/13
M - CH <sub>3</sub> , 2CO, Cl, HCl	126/21	126/17	160/21	194/2
M - CH <sub>3</sub> , CO, OH, 3Cl	—	—	137/7	171/8
M - CH <sub>3</sub> , 2CO, 3Cl	—	—	126/16	160/21
M - CH <sub>3</sub> , CO, O, 4Cl	—	—	—	137/9
M - CH <sub>3</sub> , 2CO, 2Cl, 2HCl	—	—	—	123/13

Таблица 2.34

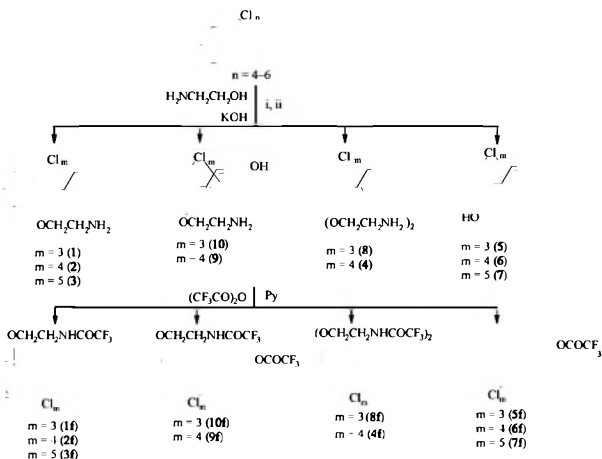
## Данные масс-спектров этокси(гидрокси)производных полихлорбифенилов

Ион	m/z / интенсивность, %			
	$C_{12}H_3Cl_1(OC_2H_5)OH$	$C_{12}H_1Cl_1(OC_2H_5)OH$	$C_{12}H_1Cl_2(OC_2H_5)_2OH$	$C_{12}H_1Cl_1(OC_2H_5)_2OH$
M	316/50	350/30	326/45	360/45
M - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	<b>288/100</b>	<b>322/100</b>	298/20	332/25
M - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , Cl	252/15	287/15	—	—
M - C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> , 2Cl	218/85	252/20	—	—
M - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , 2Cl, HCO	189/65	223/50	—	—
M - 2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	—	—	<b>268/100</b>	<b>304/100</b>
M - 2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CO	—	—	240/20	—
M - 2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , HCl	—	—	234/20	268/50
M - 2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , Cl, CO	—	—	205/30	240/10
M - 2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , HCl, Cl	—	—	200/20	234/75
M - 2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , Cl, 2CO	—	—	178/20	212/12
M - 2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , 2Cl, 2CO	—	—	—	176/20

## 2.2.6. Взаимодействия конгенов полихлорбифенилов с полиэтанолaminaми в присутствии щелочи

### 2.2.6.1. Взаимодействие полихлорбифенилов с 2-аминоэтанолом

Взаимодействие конгенов смеси «Совол» в среде слабого основания – 2-аминоэтанола (2-АЭ,  $pK_a = 4.75$  [72]) – и при избытке КОН осуществлено при температурах 110 и 140 °С, конверсия соединений смеси «Совол» составила 82 и 40% соответственно [73; 74] (схема 2.7). В обоих случаях полностью реагируют 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. Результаты взаимодействия конгенов смеси «Совол» с 2-АЭ, полученные при 110 °С, представлены в табл. 2.35.



i: 140 °С, 2 ч; ii: 110 °С, 7,5 ч.

Схема 2.7. Взаимодействие конгенов смеси «Совол» с 2-аминоэтанолом в присутствии калийной щелочи и ацилирование новых производных ангидридом трифторуксусной кислоты

По данным ГХ-МС, в обоих случаях (при 110 и 140 °С) через 2 ч после начала реакции между смесью «Совол» и 2-АЭ результирующими продуктами являются в основном моно- 1–3 и ди(2-аминоэтоксид)полихлорбифенилы 4, 8.

Увеличение времени взаимодействия смеси «Совол» с 2-АЭ при 110 °С приводит к относительному снижению содержания моно(2-аминоэтоксид)полихлорбифенилов 1–3 и к одновременному появлению в реакционной массе гидроксипроизводных 5–7 и производных смешанного типа – гидроксиди(2-аминоэтоксид)производных 9, 10, суммарные количества которых в конце процесса составляют 63 и 4 % соответственно (рис. 2.23).

На основании этих результатов можно заключить, что во взаимодействии смеси «Совол» с 2-АЭ кинетически контролируемые продуктами являются моно(2-аминоэтоксид)полихлорбифенилы 1–3, энергия образования которых значительно ниже энергий образования соединений 5–7 и 9, 10. В условиях дальнейшего протекания процесса часть соединений 1–3 трансформируется в термодинамически более устойчивые гидроксипроизводные 5–7 и производные смешанного типа 9, 10 вследствие нуклеофильного обмена 2-аминоэтоксидгруппы или атомов хлора, соответственно, на гидроксигруппы.

При проведении взаимодействия смеси «Совол» с 2-АЭ и КОН в среде ДМСО конверсия исходных ПХБ составляет 80 %, а основными продуктами являются моно- и дигидроксипроизводные ПХБ. (2-аминоэтоксид)производные ПХБ не обнаружены.

Таблица 2.35

**Оценка относительного содержания продуктов взаимодействия смеси полихлорбифенилов и 2-АЭ при 110 °С**

Шифр продукта	Структурная формула	Молекулярный ион, m/z	Число изомеров	Содержание, %
<b>I</b>	$C_{12}H_7Cl_7$	256	2	1.0
<b>II</b>	$C_{12}H_6Cl_1$	290	6	16.2
<b>III</b>	$C_{12}H_5Cl_5$	324	1	1.7
<b>1</b>	$C_{12}H_5Cl_3(OC_2H_5NH_2)$	315	3	4.3
<b>2</b>	$C_{12}H_5Cl_1(OC_2H_5NH_2)$	349	13	10.7
<b>5</b>	$C_{12}H_5Cl_1OH$	272	3	2.9
<b>6</b>	$C_{12}H_5Cl_1OH$	306	18	56.0
<b>7</b>	$C_{12}H_5Cl_3OH$	340	5	4.1
<b>9</b>	$C_{12}H_5Cl_4(OC_2H_5NH_2)(OH)$	365	6	0.7
<b>10</b>	$C_{12}H_5Cl_4(OC_2H_5NH_2)(OH)$	331	1	2.7

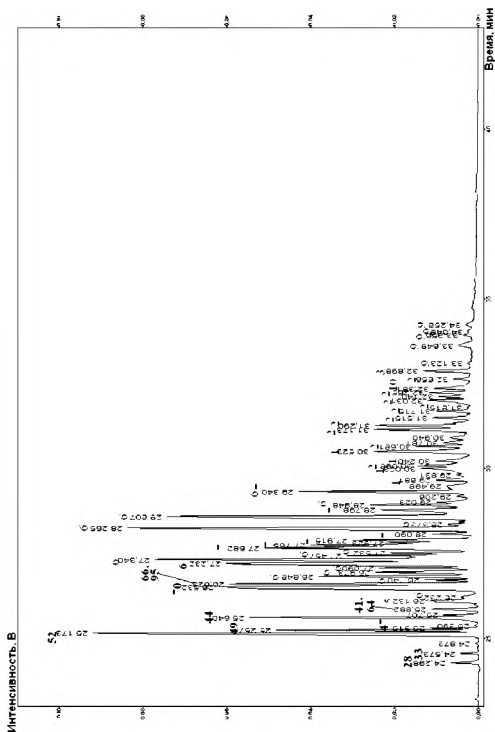


Рис. 2.23. Хроматограмма продуктов реакции смеси «Совол» с 2-АЭ:

- 1 – моно(аминоэтокси)трихлорбифенилы ( $C_{12}H_9Cl_3(OCH_2NH_2)$ ); 2 – моно(аминоэтокси)тетрахлорбифенилы ( $C_{12}H_7Cl_4(OCH_2NH_2)$ ); 3 – моно(аминоэтокси)пентахлорбифенилы ( $C_{12}H_5Cl_5(OCH_2NH_2)$ ); 4 – ди(аминоэтокси)трихлорбифенилы ( $C_{12}H_9Cl_3(OCH_2NH_2)_2$ ); 5 – гидрокситрихлорбифенилы ( $C_{12}H_7Cl_3OH$ ); 6 – гидрокситетрахлорбифенилы ( $C_{12}H_5Cl_4OH$ ); 7 – гидроксипентахлорбифенилы ( $C_{12}H_3Cl_5OH$ ); 8 – ди(аминоэтокси)тетрахлорбифенилы ( $C_{12}H_7Cl_4(OCH_2NH_2)_2$ ); 9 – гидрокси(аминоэтокси)тетрахлорбифенилы ( $C_{12}H_5Cl_4(OCH_2NH_2)OH$ ); 10 – гидрокси(аминоэтокси)трихлорбифенилы ( $C_{12}H_7Cl_3(OCH_2NH_2)OH$ )

### 2.2.6.2. Особенности масс-спектров (2-аминоэтоксид)- и гидрокси (2-аминоэтоксид)производных полихлорбифенилов

В масс-спектрах (2-аминоэтоксид)- и гидрокси(2-аминоэтоксид)производных ПХБ пики молекулярных ионов отсутствуют. Базовым пиком является пик иона с  $m/z$  44  $[C_2H_4NH_2]^+$ . При фрагментации первоначально происходит отрыв  $HCl$  от молекулярного иона, а  $OCH_2CH_2NH_2$ -группа сохраняется. В результате этого возникают характеристичные ионы с  $m/z$  279 для моно(2-аминоэтоксид)трихлорбифенилов,  $m/z$  313 для моно(2-аминоэтоксид)тетрахлорбифенилов,  $m/z$  347 для моно(2-аминоэтоксид)пентахлорбифенилов,  $m/z$  295 для гидрокси(2-аминоэтоксид)трихлорбифенилов,  $m/z$  329 для гидрокси(2-аминоэтоксид)-тетрахлорбифенилов,  $m/z$  338 для ди(2-аминоэтоксид)трихлорбифенилов,  $m/z$  372 для ди(2-аминоэтоксид)тетрахлорбифенилов. Далее происходит отрыв  $OCH_2CH_2NH_2$ -группы, и дальнейший распад идет с последовательным отрывом атомов хлора. Также параллельно идет отрыв 2-аминоэтилена ( $CH_2=CHNH_2$ ) при сохранении атомов хлора. В результате этого распада образуются ионы с  $m/z$  272, 306, 340, 288, 322, 314, 331 и 365, отвечающие  $[C_{11}H_6Cl_3OH]^+$ ,  $[C_{12}H_5Cl_4OH]^+$ ,  $[C_{12}H_4Cl_5OH]^+$ ,  $[C_{12}H_5Cl_3(OH)_2]^+$ ,  $[C_{12}H_4Cl_4(OH)_2]^+$ ,  $[C_{12}H_5Cl_3(OC_2H_4NH_2)OH]^+$ ,  $[C_{12}H_4Cl_4(OC_2H_4NH_2)OH]^+$  соответственно. Далее происходит отрыв  $HCO$ -группы, и дальнейший распад идет с последовательным отрывом атомов хлора. Данные масс-спектров представлены в табл. 2.36. На рис. Б.89, Б.91, Б.93, Б.95, Б.97, Б.99, Б.101 (прил. Б) представлены масс-спектры (2-аминоэтоксид)- и гидрокси(2-аминоэтоксид)производных ПХБ.

Так как в масс-спектрах (2-аминоэтоксид)- и гидрокси(2-аминоэтоксид)производных ПХБ молекулярные ионы не регистрируются, то для подтверждения образования этих производных проведено ацилирование смеси полученных производных трифторуксусным ангидридом. Ацилированные производные обычно элюируются в виде более узких и симметричных пиков и обладают повышенной стабильностью по сравнению с гидрокси- и аминсоединениями. По результатам ГХ-МС анализа установлено, что при взаимодействии гидрокси-, (2-аминоэтоксид)- и гидрокси(2-аминоэтоксид)производных ПХБ с ангидридами образуются соответствующие ацилированные продукты (схема 2.7, рис. 2.24).

Масс-спектрометрические данные, полученные для ацилированных трифторуксусным ангидридом гидроксипроизводных ПХБ, соответствуют данным, описанным в [75; 76]. В масс-спектрах трифторацетатов, образованных из гидроксипроизводных ПХБ, интенсивность пиков молекулярных ионов составляет 45–50%. Распад молекулярного иона происходит путем последовательного ухода  $\text{CF}_3\text{CO-}$ ,  $\text{CF}_3\text{COO-}$  групп, затем атомов хлора. Базовыми являются пики ионов с  $m/z$  69  $[\text{CF}_3]^+$ .

После ацилирования (2-аминоэтоксиди) и гидрокси(2-аминоэтоксиди)производных ПХБ трифторуксусным ангидридом в масс-спектрах продуктов имеются пики молекулярных ионов с интенсивностью 0.4–1.4%. Базовым является пик иона с  $m/z$  140  $[\text{C}_2\text{H}_3\text{NNHCOCF}_3]^+$ , а вторым по интенсивности (30–60%) – пик иона с  $m/z$  69  $[\text{CF}_3]^+$ . При фрагментации молекулярного иона ацилированных производных, образованных из (2-аминоэтоксиди)производных ПХБ, первоначально происходит отрыв  $\text{CH}_2=\text{CHNNHCOCF}_3$ -группы, а в случае ацилированных производных на основе гидрокси(2-аминоэтоксиди)производных ПХБ происходит последовательный уход  $\text{CH}_2=\text{CHNNHCOCF}_3$ -группы, а затем  $\text{SOCF}_3$ -группы, в результате чего возникают характеристичные ионы соответствующих гидроксиполихлорбифенилов.

Масс-спектры ацилированных трифторуксусным ангидридом продуктов представлены на рис. Б.90, Б.92, Б.94, Б.96, Б.98, Б.100, Б.102 (прил. Б).



Таблица 2.36

Данные масс-спектров (2-аминоэтокси)- и гидроксид(2-аминоэтокси)производных полихлорбифенилов

Ион	m/z / интенсивность, %									
	$C_{12}H_9Cl_4-$ ( $OC_2H_4NH_2$ )	$C_{12}H_8Cl_4-$ ( $OC_2H_4NH_2$ )	$C_{12}H_7Cl_4-$ ( $OC_2H_4NH_2$ )	$C_{12}H_6Cl_4-$ ( $OC_2H_4NH_2$ )	$C_{12}H_5Cl_4-$ ( $OC_2H_4NH_2$ )	$C_{12}H_4Cl_4-$ ( $OC_2H_4NH_2$ )	$C_{12}H_3Cl_4-$ ( $OC_2H_4NH_2$ )	$C_{12}H_2Cl_4-$ ( $OC_2H_4NH_2$ )	$C_{12}HCl_4-$ ( $OC_2H_4NH_2$ )	$C_{12}H_0Cl_4-$ ( $OC_2H_4NH_2$ )
M	315/-	349/-	383/-	374/-	408/-	331/-	365/-	329/3	322/1	—
M - HCl	279/5	313/4	347/4	338/3	372/2	295/2	288/1	—	—	—
M - CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub>	272/2	306/<1	340/<1	331/<1	365/<1	288/1	—	—	—	—
M - 2CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub>	—	—	—	288/1	322/<1	—	—	—	—	—
M - CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> , Cl	237/<1	271/<1	—	—	—	253/<1	287/<1	—	—	—
M - CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> , 2Cl	—	236/1	270/1	—	—	—	—	—	—	—
M - 2CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> , Cl	—	—	—	253/<1	—	—	—	—	—	—
M - 2CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> , 2Cl	—	—	—	—	252/1	—	—	—	—	—
M - HCl, Cl	—	—	—	303/<1	—	—	—	—	—	—
M - Cl, OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	220/3	254/2	288/2	—	—	235/<1	270/1	—	—	—
M - Cl, 2OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
M - CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> , Cl, HCO	208/<1	—	—	—	—	224/<1	258/<1	—	—	—
M - 2CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> , Cl, HCO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
M - 2CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> , 2Cl, HCO	—	—	—	—	223/<1	—	—	—	—	—
M - Cl, OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> , Cl	185/1	219/1	253/1	—	—	—	—	—	—	—
M - Cl, 2OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> , Cl	—	—	—	—	218/<1	—	—	—	—	—
M - Cl, 2OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> , 2 Cl	—	—	—	149/<1	183/1	—	—	—	—	—
M - CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> , HCO, 2Cl	173/5	207/2	241/2	—	—	189/1	223/1	—	—	—

Окончание табл. 2.36

Ион	m/z / интенсивность, %							
	$C_{12}H_6Cl_1-(OC_2H_5NH_2)_1$	$C_{12}H_5Cl_1-(OC_2H_5NH_2)_1$	$C_{12}H_4Cl_1-(OC_2H_5NH_2)_2$	$C_{12}H_3Cl_1-(OC_2H_5NH_2)_2$	$C_{12}H_2Cl_1-(OC_2H_5NH_2)_2$	$C_{12}H_1Cl_1-(OC_2H_5NH_2)_2$	$C_3H_5Cl_1-(OC_2H_5NH_2)_1$	$C_3H_4Cl_1-(OC_2H_5NH_2)_1$
M - 2CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> , 2HCO, Cl	—	—	—	195/<1	—	—	—	—
M - 2CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> , 2HCO, 2Cl	—	—	—	160/1	—	—	—	—
M - 2CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> , 2HCO, 3Cl	—	—	—	125/1	159/<1	—	—	—
M - 2CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> , 2HCO, 4Cl	—	—	—	—	124/<1	—	—	—
M - CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> , HCO, 3Cl	138/2	172/1	206/1	—	—	—	—	—
M - CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> , 2HCO, 2Cl	—	—	—	—	—	—	160/1	194/1
M - CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> , 2HCO, 3Cl	—	—	—	—	—	—	125/1	159/1
M - CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> , HCO, 4Cl	—	137/2	171/2	—	—	—	—	—
M - CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> , 2HCO, 4Cl	—	—	—	—	—	—	—	124/1
M - CH <sub>2</sub> =CHNH <sub>2</sub> , HCO, 5Cl	—	—	136/<1	—	—	—	—	—
M - Cl, OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> , 2Cl	150/2	184/2	218/2	209/1	—	—	—	—
M - Cl, OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> , 3Cl	—	149/1	183/1	—	—	—	—	—
M - Cl, OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> , 4Cl	—	—	148/<1	—	—	—	—	—
M - Cl, OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> , HCO	—	—	—	—	—	—	207/2	241/1
M - Cl, OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> , HCO, Cl	—	—	—	—	—	—	172/1	206/1
M - Cl, OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> , HCO, 2 Cl	—	—	—	—	—	—	137/2	171/2
M - Cl, OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> , HCO, 3Cl	—	—	—	—	—	—	—	136/1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	44/100	44/100	44/100	44/100	44/100	44/100	44/100	44/100
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	30/49	30/72	30/99	30/42	30/43	30/44	30/44	30/61

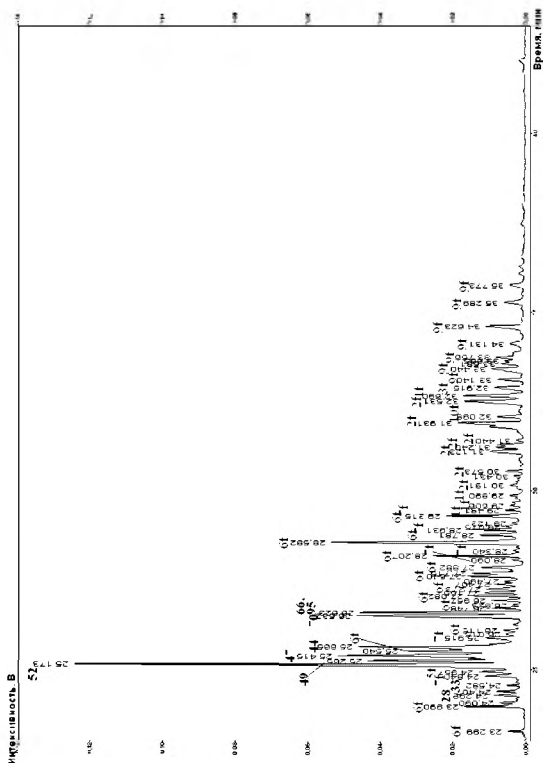


Рис. 2.24. Хроматограммы ацилированных трифторуксусным ангидридом производных, полученных в результате взаимодействия смеси «Совол» с 2-АЭ\*

\* Шифры и структуры соединений указаны на схеме 2.7.

### 2.2.6.3. Взаимодействие полихлорбифенилов с ди- и триэтаноламином

Основность в ряду 2-АЭ, диэтаноламин (ДЭА), триэтаноламин (ТЭА) уменьшается, и результаты взаимодействий конгенов смеси «Совол» с ДЭА и ТЭА в условиях, аналогичных представленным на схеме 2.7, изменяются.

Методом ГХ-МС показано, что независимо от температуры и времени процесса взаимодействие смеси «Совол» в избытке ДЭА и КОН приводит к образованию только моно- и дигидроксипроизводных (схема 2.8), масс-спектры которых соответствуют идентифицированным ранее и представленным на рис. Б.72–Б.77 (прил. Б).

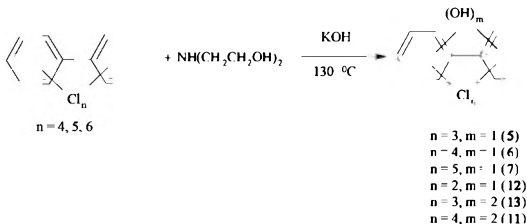


Схема 2.8. Взаимодействие конгенов смеси «Совол» с диэтаноламином в присутствии калийной щелочи

При 130 °С, 14 ч и соотношении смесь «Совол»: КОН = 1 : 3 конверсия составляет 15%; при 130 °С, 7 ч и соотношении смесь «Совол»: КОН = 1 : 6 – 88%; при 150 °С, 7 ч и соотношении смесь «Совол»: 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 «Совол».

Третичный амин ТЭА во взаимодействии со смесью «Совол» также является лишь средой, из реакционной смеси выделены гидроксипроизводные. Конверсия при 150 °С, 7 ч и соотношении смесь «Совол»: КОН = 1 : 3 составляет 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.

Во взаимодействиях смеси «Совол» с ДЭА и ТЭА в одинаковых условиях (150 °С, 7 ч, соотношение смесь «Совол»: КОН = 1 : 3) выход продуктов (гидроксипроизводных) составляет 90 и 71 % соответственно,

что говорит о синергетическом действии системы *полиэтаноламин + щелочь* на процесс нуклеофильного замещения атомов хлора в конгенерах ПХБ смеси «Совол» на гидроксигруппы. Основность ДЭА выше, чем основность ТЭА. В сочетании со щелочью система ДЭА + КОН обладает большими нуклеофильными свойствами, чем система с ТЭА (рис. 2.25, 2.26).

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 приводят к образованию только продуктов конкурирующего процесса замещения атомов хлора на гидроксигруппу, а не замещения атомов хлора на алкоксигруппы.

По результатам взаимодействий конгенов ПХБ с полиэтанолaminaми 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.

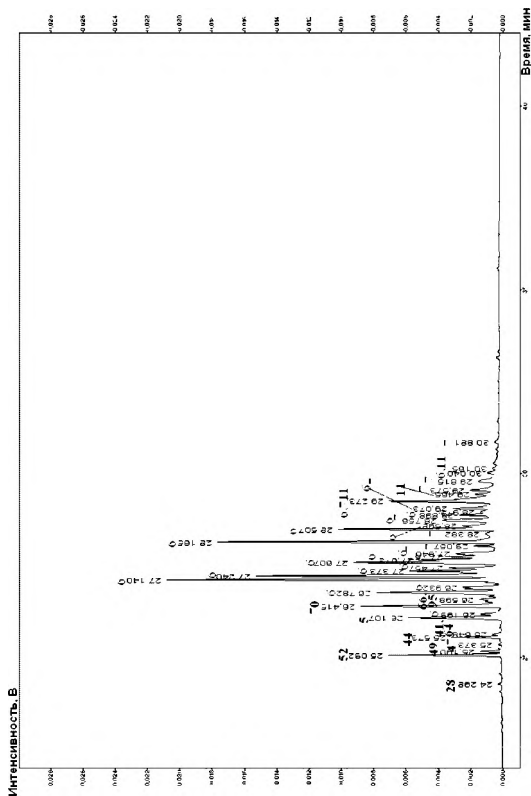


Рис. 2.25. Хроматограммы продуктов реакции смеси «Совол» с ЛЭА:  
 6 – гидрокситетрахлорифенилы ( $C_{12}H_5Cl_3OH$ ); 7 – гидроксипентахлорифенилы ( $C_{12}H_4Cl_4OH$ );  
 11 – ди(гидрокситетрахлорифенилы) ( $C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$ )\*

\* Номера соединений указаны в соответствии со схемой 2.8.

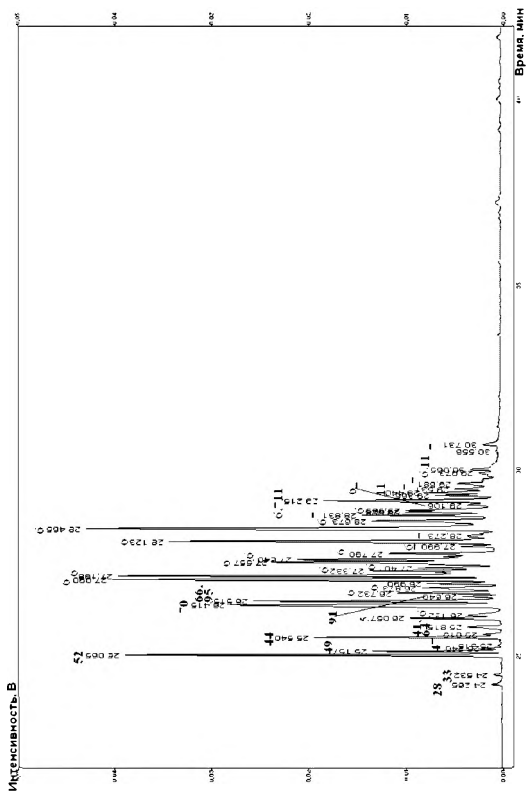


Рис. 2.26. Хроматограммы продуктов реакции смеси «Совол» с ТЭА:

5 – гидрокситетрахлорбифенилы ( $C_{12}H_7Cl_4OH$ ); 6 – гидрокситетрахлорбифенилы ( $C_{12}H_7Cl_4OH$ ); 7 – гидрокситетрахлорбифенилы ( $C_{12}H_7Cl_4OH$ ); 11 – ди(гидрокси)тетрахлорбифенилы ( $C_{12}H_7Cl_4(OH)_2$ )\*

\* Номера соединений указаны в соответствии со схемой 2.8.

### 2.2.7. Термодинамическое моделирование гидролиза конгенов полихлорбифенилов

Для подтверждения вывода, сформулированного в конце предыдущего раздела, выполнено ТДМ для реакции гидролиза смеси «Совол» в среде ДМСО и воды в присутствии КОН при 95 °С при общем давлении 1 атм [77]. ТДМ осуществлено с применением программного комплекса *ChemBioDrawUltra 12.0*, как и в случае ТДМ взаимодействия конгенов смеси «Совол» с MeONa (см. разд. 2.2.4).

Формально процесс гидролиза конгенов ПХБ смеси «Совол» соответствует представленному на схеме 2.9, а результатами этого процесса являются моно- и дигидроксиполихлорбифенилы.

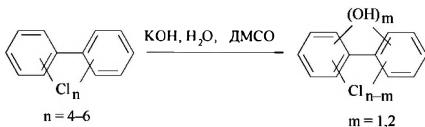


Схема 2.9. Гидролиз конгенов смеси «Совол» в среде диметилсульфоксида и воды в присутствии калийной щелочи

Как и в случае метоксипроизводных ПХБ, термохимические свойства гидроксипроизводных ПХБ ( $\Delta H_{298}^\circ$ ,  $H_{298}^\circ - H_0^\circ$ ,  $C_{p,298}^\circ$ ,  $C_p(T)$ ,  $S_{298}^\circ$  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 [61], основанных на анализе структуры молекулы. В качестве гидроксипроизводных выбраны соединения, образованные из тех конгенов ПХБ, которые реально присутствуют в смеси «Совол» (табл. 2.37).

Из каждой группы конгенов смеси «Совол» (от три- до гептахлорированных) отобрано по одному соединению с учетом их строения аналогично данным раздела 2.2.4: 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 2.37

**Гидроксипроизводные полихлорбифенилов, используемые  
для термодинамического моделирования химического  
взаимодействия конгенов ПХБ с КОН**

Исходный конгенер ПХБ (содержание в смеси «Совол», %)	Гидроксипроизводные ПХБ	
	тип	расположение заместителей (гидроксигруппы / атомы хлора)
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' - / -
ПХБ 47 (0.5)	$C_{12}H_6Cl_4(OH)$ $C_{12}H_6Cl_3(OH)_2$ $C_{12}H_6Cl_2(OH)_3$ $C_{12}H_6(OH)_4$	2- / 2',4,4'- 2,2'- / 4,4'- 2,2',4- / 4'- 2,2',4,4'- / -
ПХБ 118 (11.1)	$C_{12}H_5Cl_5(OH)$ $C_{12}H_5Cl_4(OH)_2$ $C_{12}H_5Cl_3(OH)_3$ $C_{12}H_5Cl_2(OH)_4$ $C_{12}H_5(OH)_5$	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'- / -
ПХБ 153 (6.1)*	$C_{12}H_4Cl_6(OH)$ $C_{12}H_4Cl_5(OH)_2$ $C_{12}H_4Cl_4(OH)_3$ $C_{12}H_4Cl_3(OH)_4$ $C_{12}H_4Cl_2(OH)_5$ $C_{12}H_4Cl(OH)_6$ $C_{12}H_4(OH)_7$	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'- / -
ПХБ 180 (0.6)	$C_{12}H_3Cl_7(OH)$ $C_{12}H_3Cl_6(OH)_2$ $C_{12}H_3Cl_5(OH)_3$ $C_{12}H_3Cl_4(OH)_4$ $C_{12}H_3Cl_3(OH)_5$ $C_{12}H_3Cl_2(OH)_6$ $C_{12}H_3Cl(OH)_7$ $C_{12}H_3(OH)_8$	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'- / -

\* Указано суммарное количество для ПХБ 153 и ПХБ 132, так как эти конгенеры элюируются совместно.

В табл. 2.38 представлен пример разделения одного из гидроксипроизводных ПХБ на группы по методу Бенсона. В табл. 2.39 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 [62; 63] и представлены в табл. 2.40.

Таблица 2.38

**Разделение на группы по методу групповых составляющих  
на примере 2-гидрокси-4,4'-дихлорбифенила**

$  \begin{array}{c}  \text{HO} \\    \\  \text{C}_6\text{H}_4 \\    \\  \text{Cl}  \end{array}  \quad  \begin{array}{c}  \text{C}_6\text{H}_4 \\    \\  \text{Cl}  \end{array}  $	
Группа*	Количество групп в молекуле
$\text{C}_a-\text{H}$	7
$\text{C}_a-\text{C}_a$	2
$\text{C}_a-\text{Cl}$	2
$\text{C}_a-(\text{O})$	1
$\text{O}-(\text{C}_{ar})-(\text{H})$	1

\* Символ  $\text{C}_a$  является общепринятым обозначением атома углерода в ароматическом кольце.

Таблица 2.39

**Количество групп, составляющих гидроксипроизводные  
полихлорбифенилов**

Количество групп				
$\text{C}_a-\text{H}$	$\text{C}_a-\text{C}_a$	$\text{C}_a-\text{Cl}$	$\text{C}_a-(\text{O})$	$\text{O}-(\text{C}_{ar})-(\text{H})$
$10 - (x + y)^*$	2	x	y	y

\* x и y – количество атомов хлора и гидрокси-групп в молекуле соединения соответственно.

Зная состав и количество групп, входящих в молекулу органического соединения (табл. 2.38, 2.39), а также энергетический вклад каждой группы (табл. 2.40), можно рассчитать термодинамические свойства исследуемых гидроксипроизводных ПХБ простым суммированием с учетом поправок на положения атомов хлора в структуре бифенила (табл. 2.41).

Таблица 2.40

**Значения групповых составляющих стандартных термодинамических характеристик газообразных гидроксипроизводных полихлорбифенилов (по методу Бенсона)**

Группа	Газообразное состояние		
	$\Delta H_{298}^{\circ}$ кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ Дж/(моль · К)	$C_{p, 298}^{\circ}$ Дж/(моль · К)
$C_{\text{H}}-H$	13.81 [63] 13.82 [62]	48.31 [63] 48.27 [62]	13.61 [63] 13.56 [62]
$C_{\text{H}}-C_{\text{H}}$	21.66 [63] 20.77 [62]	−36.57 [63] −36.18 [62]	13.12 [63] 13.94 [62]
$C_{\text{H}}-Cl$	−17.03 [63] −15.91 [62]	77.08 [63] 79.13 [62]	29.33 [63] 30.98 [62]
$C_{\text{H}}-(O)$	−4.75 [63]	−43.72 [63]	15.86 [63]
$O-(C_{\text{H}})-(H)$	−160.30 [63]	121.50 [63]	18.16 [63]
Поправка на <i>орто</i> -положение атомов хлора	9.50 [63] 9.21 [62]	0	30.80 [63] 2.094 [62]
Поправка на <i>мета</i> -положение атомов хлора	−5.00 [63]	0	0

Таблица 2.41

Результаты расчета стандартной энтальпии образования ( $\Delta H_{298}^{\circ}$ ) и теплоемкости ( $Cr_{298}^{\circ}$ ) для ряда гидроксипроизводных полихлорбифенилов, рассчитанных с помощью программного комплекса *ChemBioDrawUltra 12.0* (1) и методом групповых составляющих Бенсона (2)

Соединение	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль			$\delta$ , %	$Cr_{298}^{\circ}$ , Дж/моль · К			$\delta$ , %	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль · К)			$\delta$ , %
	1	2	среднее		1	2	среднее		1	2	среднее	
$C_{12}H_7Cl_2(OH)$	-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
$C_{12}H_6Cl_4(OH)$	-76.9	-89.9	-83.4	-15.7	224.9	229.9	227.4	-2.2	517.9	525.7	521.8	-1.5
$C_{12}H_6Cl_3(OH)_2$	-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

Соединение	$\Delta H_{\text{соед}}^{\circ}$ , кДж/моль			$\delta$ , %	$C_p$ , Дж/моль · К			$\delta$ , %	$S_{\text{соед}}^{\circ}$ , Дж/(моль · К)			$\delta$ , %
	1	2	среднее		1	2	среднее		1	2	среднее	
$C_6H_5Cl(OH)_1$	-131.3	-151.6	-141.5	-14.4	255.3	261.4	258.3	-2.3	572.4	583.3	577.8	-1.9
$C_{12}H_5Cl(OH)_2$	-281.4	-293.7	-290.5	-6.3	258.0	266.0	262.0	-3.1	571.5	583.9	577.7	-2.2
$C_6H_5Cl(OH)_3$	-431.5	-447.7	-439.6	-3.7	260.7	270.7	265.7	-3.8	570.6	584.7	577.6	-2.4
$C_{12}H_5Cl(OH)_4$	-581.6	-595.7	-538.7	-2.4	263.5	275.4	269.4	-4.4	559.7	585.4	577.5	-2.7
$C_{12}H_5Cl(OH)_5$	-731.7	-743.7	-737.7	-1.6	261.7	280.1	270.9	-6.8	568.8	586.1	577.4	-2.9
$C_{12}H_5(OH)_6$	-881.8	-891.7	-886.8	-1.1	263.9	284.8	276.8	-5.8	567.2	586.8	577.0	-3.4
$C_{12}H_5Cl(OH)_7$	-158.5	-182.5	-170.5	-14.1	270.6	277.1	273.8	-2.4	593.7	612.1	605.9	-2.0
$C_6H_5Cl(OH)_8$	-308.6	-330.5	-319.6	-6.9	273.3	281.8	277.5	-3.1	598.8	612.8	605.8	-2.3
$C_{12}H_5Cl(OH)_9$	-458.7	-478.5	-468.6	-4.2	275.9	286.5	281.2	-3.7	587.8	613.5	600.6	-4.3
$C_6H_5Cl(OH)_{10}$	-608.8	-626.5	-617.7	-2.9	273.7	291.1	284.9	-4.4	596.9	614.1	605.6	-2.8
$C_{12}H_5Cl(OH)_{11}$	-758.9	-774.6	-766.7	-2.0	281.4	295.8	288.6	-5.0	596.1	614.9	605.5	-3.1
$C_{12}H_5Cl(OH)_{12}$	-909.0	-922.6	-915.8	-1.5	284.1	300.5	292.3	-5.6	593.2	615.6	605.4	-3.4
$C_{12}H_5(OH)_{13}$	-1059.1	-1070.6	-1064.9	-1.1	286.8	305.2	296.0	-6.2	594.3	616.3	605.3	-3.6

Все термохимические свойства газообразных гидроксипроизводных ПХБ рассчитаны аналогично уравнениям и алгоритмам, которые подробно представлены в разделе 2.2.4. Их значения приведены в табл. 2.42, 2.43.

С использованием программного комплекса *HSC 6.1* проведено ТДМ взаимодействия 3.28 г (0.01 моль) смеси «Совол» 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 смеси «Совол» 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 смеси «Совол» и КОН, приведены в табл. 2.44.

Проведение ТДМ с учетом выделения оксидов углерода показывает, что в данных условиях моделирования основные продукты гидролиза – тригидроксибифенилы (84.4 %) – образуются из трихлорированных конгенов (табл. 2.43). 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 заданных условиях более реакционноспособным конгеном термодинамически выгоднее разлагаться до диоксида углерода, воды и  $Cl^-$ , а не образовывать гидроксипроизводные ПХБ.

Таблица 2.42

**Значения групповых составляющих теплоемкости для газообразных гидроксипроизводных ПХБ (по методу Бенсона) [61]**

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

Таблица 2.43

**Термохимические свойства газообразных  
гидроксипроизводных полихлорбифенилов**

Соединение	$\Delta H_{\text{гор}}^{\circ}$ , кДж/моль	$\Delta G_{\text{гор}}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{\text{гор}}^{\circ}$ , Дж/ (моль · К)	$H_{\text{гор}}^{\circ} - H_{\text{гор}}^{\circ}$ , кДж/моль	$C_p = a + b \cdot 10^{-1}T + d \cdot 10^{-6}T^2 + c \cdot 10^{-3}T^{-2}$ Дж/(моль · К)				$C_p^{\text{ж}}$ , Дж/моль · К
					a	b	c	d	
$C_{12}H_7Cl_2(OH)$	—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	—232.0	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

Окончание табл. 2.43

Соединение	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/ (моль · К)	$H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ , кДж/моль	$C_p = a + b \cdot 10^{-1} T + d \cdot 10^{-6} T^2 + c \cdot 10^3 T^{-2}$ Дж/(моль · К)					$C_{p,298}^{\circ}$ Дж/моль · К
					a	b	c	d		
$C_{12}H_4Cl_1(OH)_2$	—290.54	—120.5	577.74	86.13	190.02	533.48	—48.85	241.56		262.04
$C_{12}H_1Cl_1(OH)_4$	—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
$C_{12}H_1Cl_1(OH)_5$	—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
$C_{12}H_1Cl_3(OH)_2$	—319.56	—142.06	605.77	90.31	215.04	515.49	—50.99	—240.08		277.51
$C_{12}H_3Cl_1(OH)_3$	—468.62	—272.12	600.64	89.54	216.79	530.85	—53.38	—243.96		281.22
$C_{12}H_3Cl_1(OH)_4$	—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
$C_{12}H_3Cl_1(OH)_6$	—915.80	—674.3	605.37	90.25	222.09	576.92	—60.55	—255.60		292.32
$C_{12}H_1(OH)_7$	—1064.86	—807.36	605.27	90.23	223.85	592.28	—62.93	—259.48		296.02
DMCO [67]	—151.30	—	306.34	13.21	51.90	179.60	—9.00	—61.50		462.00



Таблица 2.44

Суммарное равновесное содержание газообразных гидроксипроизводных полихлорфенилов, образовавшихся при взаимодействии конгенеров смеси «Совол» и КОН в условиях ТДМ ( $T = 95^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  атм)

Конгенеры ПХБ <sup>2</sup>				
$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_4$	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_5$	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_6$	$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_7$	$\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Cl}_8$
Мольное соотношение смесь «Совол» : $\text{KOH} = 0.01 : 0.04$ моль (2.8 мл воды, 95 °С, 1 атм) с учетом $\text{CO}_2$				
$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_2$ , $3.61 \cdot 10^{-9}$	$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_3$ , $1.38 \cdot 10^{-15}$	$\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Cl}_4$ , $1.04 \cdot 10^{-26}$	$\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Cl}_5$ , $1.00 \cdot 10^{-34}$	$\text{C}_{12}\text{HCl}_6$ , $1.00 \cdot 10^{-34}$
$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_2(\text{OH})$ , <b>0.381</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_3(\text{OH})$ , $2.54 \cdot 10^{-11}$	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_4(\text{OH})$ , $2.47 \cdot 10^{-22}$	$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_5(\text{OH})$ , $1.00 \cdot 10^{-31}$	$\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Cl}_6(\text{OH})$ , $1.00 \cdot 10^{-31}$
$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}(\text{OH})_2$ , <b>15.2</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_2(\text{OH})_2$ , $1.48 \cdot 10^{-10}$	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_3(\text{OH})_2$ , $1.44 \cdot 10^{-21}$	$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_4(\text{OH})_2$ , $1.00 \cdot 10^{-31}$	$\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Cl}_5(\text{OH})_2$ , $1.00 \cdot 10^{-31}$
$\text{C}_{12}\text{H}_7(\text{OH})_3$ , <b>84.4</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}(\text{OH})_3$ , $8.66 \cdot 10^{-10}$	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_2(\text{OH})_3$ , $8.43 \cdot 10^{-21}$	$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_3(\text{OH})_3$ , $1.00 \cdot 10^{-31}$	$\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Cl}_4(\text{OH})_3$ , $1.00 \cdot 10^{-31}$
—	$\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{OH})_4$ , $5.06 \cdot 10^{-9}$	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}(\text{OH})_4$ , $4.93 \cdot 10^{-20}$	$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_4$ , $1.00 \cdot 10^{-31}$	$\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Cl}_3(\text{OH})_4$ , $1.00 \cdot 10^{-34}$
—	—	$\text{C}_{12}\text{H}_5(\text{OH})_5$ , $2.88 \cdot 10^{-19}$	$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}(\text{OH})_5$ , $1.00 \cdot 10^{-31}$	$\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{OH})_5$ , $1.00 \cdot 10^{-31}$
—	—	—	$\text{C}_{12}\text{H}_4(\text{OH})_6$ , $1.00 \cdot 10^{-31}$	$\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Cl}(\text{OH})_6$ , $1.00 \cdot 10^{-34}$
—	—	—	—	$\text{C}_{12}\text{H}_3(\text{OH})_7$ , $1.00 \cdot 10^{-31}$

Продолжение табл. 2.44

Конгенеры ПХБ <sup>2</sup>				
$C_{12}H_7Cl_3$	$C_{12}H_8Cl_1$	$C_{12}H_5Cl_5$	$C_{12}H_6Cl_6$	$C_{12}H_7Cl_7$
Мольное соотношение смеси «Совол»: $KOH = 0.01$ ; $0.02$ моль (2.8 мл воды, 95 °C, 1 атм) без учета $CO_2$				
$C_{12}H_7Cl_3$ , <b>0.0162</b>	$C_{12}H_6Cl_4$ , $3.68 \cdot 10^{-1}$	$C_{12}H_3Cl_3$ , $1.63 \cdot 10^{-1}$	$C_{12}H_4Cl_2$ , $5.54 \cdot 10^{-6}$	$C_{12}H_3Cl_5$ , $1.38 \cdot 10^{-8}$
$C_{12}H_7Cl_3(OH)$ , <b>0.507</b>	$C_{12}H_6Cl_3(OH)$ , <b>1.99</b>	$C_{12}H_5Cl_2(OH)$ , <b>1.14</b>	$C_{12}H_4Cl(OH)$ , <b>0.653</b>	$C_{12}H_3Cl(OH)$ , <b>0.375</b>
$C_{12}H_7Cl(OH)_2$ , <b>5.97</b>	$C_{12}H_6Cl_2(OH)_2$ , <b>3.42</b>	$C_{12}H_5Cl(OH)_2$ , <b>1.96</b>	$C_{12}H_4Cl(OH)_2$ , <b>1.13</b>	$C_{12}H_3Cl(OH)_2$ , <b>0.646</b>
$C_{12}H_7(OH)_3$ , <b>9.77</b>	$C_{12}H_6Cl(OH)_3$ , <b>5.90</b>	$C_{12}H_5Cl(OH)_3$ , <b>3.38</b>	$C_{12}H_4Cl(OH)_3$ , <b>1.21</b>	$C_{12}H_3Cl(OH)_3$ , <b>1.11</b>
	$C_{12}H_6(OH)_1$ , <b>10.2</b>	$C_{12}H_5Cl(OH)_1$ , <b>5.83</b>	$C_{12}H_4Cl(OH)_1$ , <b>1.74</b>	$C_{12}H_3Cl(OH)_1$ , <b>1.92</b>
	—	$C_{12}H_5(OH)_3$ , <b>10.1</b>	$C_{12}H_4Cl(OH)_3$ , <b>2.34</b>	$C_{12}H_3Cl(OH)_3$ , <b>3.31</b>
—	—	—	$C_{12}H_4(OH)_6$ , <b>9.94</b>	$C_{12}H_3Cl(OH)_6$ , <b>5.70</b>
—	—	—	—	$C_{12}H_3(OH)_7$ , <b>9.82</b>
Мольное соотношение смеси «Совол»: $KOH = 0.01$ ; $0.04$ моль (2.8 мл воды, 95 °C, 1 атм) без учета $CO_2$				
$C_{12}H_7Cl_3$ , $2.74 \cdot 10^{-4}$	$C_{12}H_6Cl_2$ , $1.74 \cdot 10^{-6}$	$C_{12}H_3Cl_3$ , $1.53 \cdot 10^{-7}$	$C_{12}H_4Cl_2$ , $1.19 \cdot 10^{-9}$	$C_{12}H_3Cl_5$ , $1.24 \cdot 10^{-12}$
$C_{12}H_7Cl_3(OH)$ , $3.16 \cdot 10^{-2}$	$C_{12}H_6Cl_3(OH)$ , $7.85 \cdot 10^{-2}$	$C_{12}H_5Cl_2(OH)$ , $1.40 \cdot 10^{-2}$	$C_{12}H_4Cl(OH)$ , $2.49 \cdot 10^{-3}$	$C_{12}H_3Cl(OH)$ , $4.44 \cdot 10^{-1}$
$C_{12}H_7(OH)_2$ , <b>2.61</b>	$C_{12}H_6Cl_2(OH)_2$ , <b>0.465</b>	$C_{12}H_5Cl(OH)_2$ , $8.29 \cdot 10^{-2}$	$C_{12}H_4Cl(OH)_2$ , $1.48 \cdot 10^{-2}$	$C_{12}H_3Cl(OH)_2$ , $2.63 \cdot 10^{-1}$

Окончание табл. 2.44

Конденеры ПХБ <sup>2</sup>				
$C_{12}H_7Cl_3$	$C_{12}H_6Cl_4$	$C_{12}H_5Cl_5$	$C_{12}H_4Cl_6$	$C_{12}H_3Cl_7$
$C_{12}H_7(OH)_3$ 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	$C_{12}H_4Cl_2(OH)_4$ $9.06 \cdot 10^{-2}$	$C_{12}H_3Cl_3(OH)_4$ $9.26 \cdot 10^{-2}$
—	—	$C_{12}H_5(OH)_3$ 17.3	$C_{12}H_4Cl(OH)_3$ 0.520	$C_{12}H_3Cl_2(OH)_3$ 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
Мольное соотношение смесь «Совоял»: KOH = 0.01 : 0.05 моль (2.8 мл воды, 95 °C, 1 атм) без учета CO <sub>2</sub>				
$C_{12}H_7Cl_3$ $1.00 \cdot 10^{-31}$	$C_{12}H_6Cl_4$ $1.00 \cdot 10^{-34}$	$C_{12}H_5Cl_5$ $1.00 \cdot 10^{-31}$	$C_{12}H_4Cl_6$ $1.00 \cdot 10^{-11}$	$C_{12}H_3Cl_7$ $1.00 \cdot 10^{-34}$
$C_{12}H_7Cl(OH)_3$ $1.00 \cdot 10^{-34}$	$C_{12}H_6Cl_3(OH)_3$ $1.00 \cdot 10^{-31}$	$C_{12}H_5Cl_2(OH)_3$ $1.00 \cdot 10^{-31}$	$C_{12}H_4Cl_3(OH)_3$ $1.00 \cdot 10^{-31}$	$C_{12}H_3Cl_4(OH)_3$ $1.00 \cdot 10^{-31}$
$C_{12}H_7Cl(OH)_3$ 4.87 · 10 <sup>-22</sup>	$C_{12}H_6Cl_3(OH)_3$ $1.00 \cdot 10^{-34}$	$C_{12}H_5Cl_2(OH)_3$ $1.00 \cdot 10^{-31}$	$C_{12}H_4Cl_3(OH)_3$ $1.00 \cdot 10^{-31}$	$C_{12}H_3Cl_4(OH)_3$ $1.00 \cdot 10^{-34}$
$C_{12}H_7(OH)_3$ 17.4	$C_{12}H_6Cl(OH)_3$ $5.10 \cdot 10^{-22}$	$C_{12}H_5Cl_2(OH)_3$ $1.00 \cdot 10^{-31}$	$C_{12}H_4Cl_3(OH)_3$ $1.00 \cdot 10^{-31}$	$C_{12}H_3Cl_4(OH)_3$ $1.00 \cdot 10^{-31}$
—	$C_{12}H_6(OH)_4$ 19.1	$C_{12}H_5Cl(OH)_4$ $5.34 \cdot 10^{-22}$	$C_{12}H_4Cl_2(OH)_4$ $1.00 \cdot 10^{-31}$	$C_{12}H_3Cl_3(OH)_4$ $1.00 \cdot 10^{-34}$
—	—	$C_{12}H_5(OH)_3$ 20.1	$C_{12}H_4Cl(OH)_3$ $2.70 \cdot 10^{-22}$	$C_{12}H_3Cl_2(OH)_3$ $5.86 \cdot 10^{-22}$
—	—	—	$C_{12}H_4(OH)_6$ 21.1	$C_{12}H_3Cl(OH)_6$ 22.1

При проведении дальнейших исследований с помощью ТДМ для приближения результатов к реальным образование моно- и диоксида углерода не учитывалось, так как, во-первых, условия моделирования (95 °C, 1 атм) с экспериментальной точки зрения не способствуют разложению (минерализации) конгенов ПХБ и их производных, во-вторых, гидролизующий агент (водная щелочь) не содержит атомов углерода и поэтому не может давать при разложении оксидов углерода. Ранее учтенный процесс образования моно- и диоксида углерода при ТДМ процесса взаимодействия конгенов ПХБ смеси «Совол» с MeONa обосновывался тем, что условия моделирования были сравнительно жесткими (170 °C, 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 [60].

При проведении ТДМ с разным исходным содержанием КОН (0.02 и 0.04 моль) было 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 (табл. 2.43). Так, содержание тригидроксифенила, образованного из трихлорбифенила, увеличивается с 9.77 до 14.70 мольн. %, соответствующего тетрагидроксифенила – с 10.20 до 16.40 мольн. %, пентагидроксифенила – с 10.10 до 17.30 мольн. %, гексагидроксифенила – с 9.94 до 18.30 мольн. %, и гептагидроксифенила – 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 (табл. 2.43).

Представленные данные ТДМ опять же противоречат экспериментальным фактам: в реакции гидролиза смеси «Совол» продукты исчерпывающего замещения атомов хлора на гидроксигруппы отсутствуют [78]. Здесь гидролиз смеси «Совол» осуществлен в среде водного ДМСО в присутствии калийной или натриевой щелочи. По результатам ГХ анализа установлено, что образуются моно- и дигидроксипроизводные ПХБ (схема 2.8). При этом три- и тетрахлорбифенилы практически не реагируют, в продукте реакции остается около 1 % трихлор- и 15 % тетрахлорбифенилов (рис. 2.27). Также в качестве продуктов реакции регистрируется 10 % гидрокситрихлорбифенилов ( $C_{12}H_6Cl_3OH$ ), 56 % гидрокситетрахлорбифенилов ( $C_{12}H_5Cl_4OH$ ), 15 % гидроксипентахлорбифенилов ( $C_{12}H_4Cl_5OH$ ), 3 % дигидрокситетрахлорбифенилов ( $C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$ ). Отмечены следовые содержания дигидроксидихлорбифенилов ( $C_{12}H_6Cl_2(OH)_2$ ) (менее 1%) и дигидрокситрихлорбифенилов ( $C_{12}H_5Cl_3(OH)_2$ ).

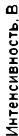


Рис. 2.27. Хроматограмма продуктов гидролиза смеси «Совол» в щелочной среде:  
2-1 - моногидрокситрахлорбензилы ( $C_6H_4Cl_2OH$ ); 4-1 - моногидрокситрахлорбензилы ( $C_6H_3Cl_3OH$ );  
7-1 - моногидроксипентахлорбензилы ( $C_6H_2Cl_4OH$ ); 8-2 - дигидрокситрахлорбензилы ( $C_6H_3Cl_3OH$ ).

По совокупности имеющихся экспериментальных данных, касающихся образования гидроксипроизводных ПХБ в реакциях с полиэтанолaminaми, 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 в водной среде, если необходимо получить гидроксипроизводные, он будет неэффективным. Данное утверждение подкрепляется экспериментальными фактами, которые представлены ниже.

## 2.2.8. Взаимодействия конгенов полихлорбифенилов с полиолами в присутствии щелочи

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 полиэтиленгликолей (ПЭГ) в присутствии щелочи [79–81]. Этот процесс, развиваемый как способ очистки внутренних стенок трансформаторов от остатков технических ПХБ, остался невостребованным. Реакционная способность индивидуальных конгенов в реакциях с высшими ПЭГ ранее не рассматривалась.

### 2.2.8.1. Взаимодействие полихлорбифенилов с этиленгликолем и гидроксидом калия в среде диметилсульфоксида

Предпринятые попытки вовлечения конгенов ПХБ во взаимодействия с первыми представителями ряда полиэтиленгликолей (ПЭГ) – этиленгликолем (ЭГ) и диэтиленгликолем (ДЭГ) в присутствии избытка щелочи КОН (120–130 °С, 3–6 ч) – оказались безуспешными. 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 – преобладающих обугливание [82] (рис. 2.28).

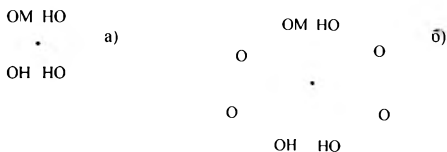


Рис. 2.28. Комплексы моноэтиленгликолятов щелочных металлов:  
а – на основе этиленгликоля, б – на основе диэтиленгликоля

В отличие от этого, при проведении взаимодействия смеси «Совол» с ЭГ и КОН в среде ДМСО конверсия исходных продуктов составляет около 96 %, а в качестве результата идентифицированы только гидроксипроизводные ПХБ (схема 2.10, рис. 2.29). В реакционной смеси присутствуют частично непрореагировавшие тетрахлорбифенилы (ПХБ 52, ПХБ 49, ПХБ 44), суммарная площадь их пиков составляет 4 % от общей площади пиков всех продуктов реакции. В качестве производных тетрахлорбифенилы дают моногидрокситрихлорбифенилы. Пента- и гексахлорбифенилы реагируют полностью с образованием моногидроксипроизводных. Также регистрируются слабоинтенсивные пики дигидрокситетрахлорбифенилов совместно с пиками других производных.

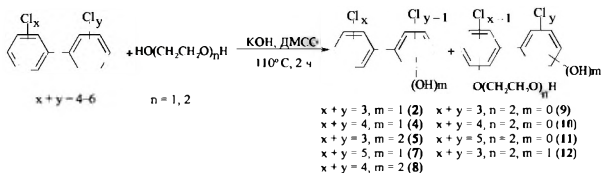


Схема 2.10. Взаимодействие конгенов смеси «Совол» с этиленгликолем (диэтиленгликолем) в присутствии калийной щелочи в среде диметилсульфоксида

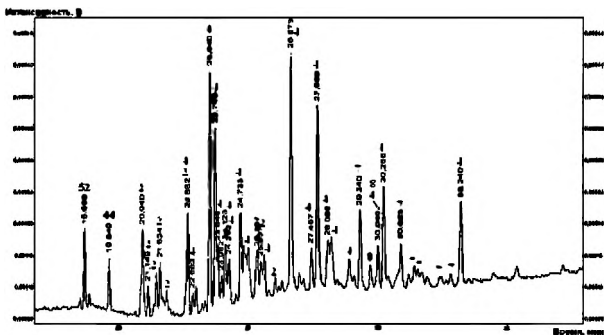


Рис. 2.29. Хроматограмма продуктов взаимодействия смеси «Совол» с ЭГ и КОН в среде ДМСО:

- 2 – моногидрокситрихлорбифенилы ( $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_3\text{OH}$ ); 4 – моногидрокситетрахлорбифенилы ( $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{OH}$ ); 7 – моногидроксипентахлорбифенилы ( $\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Cl}_5\text{OH}$ ); 8 – дигидрокситетрахлорбифенилы ( $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_4(\text{OH})_2$ )

### 2.2.8.2. Взаимодействие полихлорбифенилов с диэтиленгликолем и гидроксидом калия в среде диметилсульфоксида

Анализ методом ГХ-МС продуктов взаимодействия смеси «Совол» с ДЭГ и КОН в среде ДМСО показывает, что все конгенеры ПХБ вступают в реакцию полностью, за исключением тетрахлорбифенилов ПХБ 52 и ПХБ 44, которые реагируют частично, их суммарная площадь пиков составляет менее 2 % от общей площади всех пиков продуктов (схема 2.10, рис. 2.30). В качестве продуктов реакции образуются моно- и дигидроксипроизводные ПХБ, основными являются гидрокситетрахлорбифенилы, суммарная площадь всех пиков которых составляет 93 %. Также зарегистрированы соединения, элюирующиеся с большими временами удерживания, чем гидроксипроизводные ПХБ, и соответствующие (диэтиленгликокси)трихлор-, (диэтиленгликокси)-тетрахлор- и смешанным гидроксидиэтиленгликокси)трихлорбифенилам. Их суммарная площадь составляет менее 5 %.

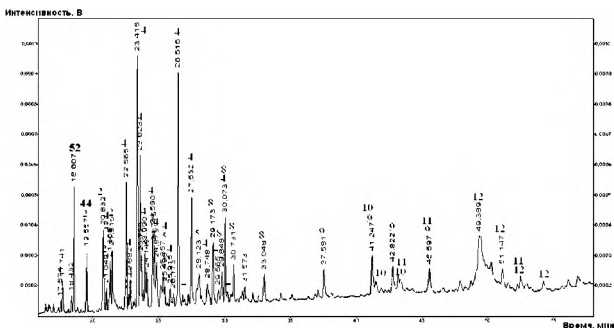


Рис. 2.30. Хроматограмма продуктов взаимодействия смеси «Совол» с ДЭГ и КОН в среде ДМСО:

2 – моногидрокситрихлорбифенилы ( $C_{12}H_7Cl_3OH$ ); 4 – моногидрокситетрахлорбифенилы ( $C_{12}H_6Cl_4OH$ ); 5 – дигидрокситрихлорбифенилы ( $C_{12}H_6Cl_3(OH)_2$ ); 7 – моногидроксипентахлорбифенилы ( $C_{12}H_5Cl_5OH$ ); 8 – дигидрокситетрахлорбифенилы ( $C_{12}H_5Cl_4(OH)_2$ ); 9 – [ди(этиленгликоокси)]трихлорбифенилы ( $C_{12}H_6Cl_3(O[C_2H_4O]_2H$ ); 10 – [ди(этиленгликоокси)]тетрахлорбифенилы ( $C_{12}H_5Cl_4(O[C_2H_4O]_2H$ ); 11 – [ди(этиленгликоокси)]пентахлорбифенилы ( $C_{12}H_4Cl_5(O[C_2H_4O]_2H$ ); 12 – (гидроксидиэтиленгликоокси)трихлорбифенилы ( $C_{12}H_5Cl_3(O[C_2H_4O]_2H)OH$ )



### 2.2.8.3. Взаимодействие полихлорбифенилов с полиэтиленгликолями

В случае высших ПЭГ комплексобразование с атомами щелочных металлов (см. рис. 2.28), по-видимому, отсутствует, что подтверждается экспериментальными данными. Применение ПЭГ в качестве реагента и растворителя предполагает облегчение нуклеофильного замещения атомов хлора на алкоксигруппы за счет катализирующего действия ПЭГ, действующих как открыто-цепный аналог краун-эфиров [83].

Для примера было исследовано взаимодействие конгенов смеси «Совол» с избытками ПЭГ-4 ( $M = 200$  а. е. м.) и ПЭГ-22 ( $M = 1000$  а. е. м.) в присутствии щелочи (схема 2.11) [84; 85].

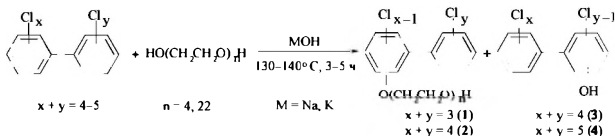


Схема 2.11. Взаимодействие конгенов смеси «Совол» с полиэтиленгликолями в присутствии щелочи

Конверсия смеси «Совол» в реакции с ПЭГ-4 составляет ~ 70 %, с ПЭГ-22 – ~ 90 %. Основными продуктами реакции в обоих случаях являются моно(полиэтиленгликокси)полихлорбифенилы 1, 2 и моногидроксиполихлорбифенилы 3, 4. Хроматограмма продуктов взаимодействия смеси «Совол» с ПЭГ-4 представлена на рис. 2.31.

По результатам ГХ-МС установлено, что гексахлорбифенилы смеси «Совол» во взаимодействии с ПЭГ-4 дают только гидроксипентахлорбифенилы 4, пентахлорбифенилы – моно(полиэтиленгликокси)-тетрахлорбифенилы 2 и гидрокситетрахлорбифенилы 3, а тетрахлорбифенилы – только моно(полиэтиленгликокси)трихлорбифенилы 1. При этом гидроксипроизводных образуется в 1.5 раза больше, чем (полиэтиленгликокси)производных ПХБ. Не реагируют с ПЭГ-4 тетрахлорированные конгенеры ПХБ 52, ПХБ 49, ПХБ 47, ПХБ 44, ПХБ 66 и пентахлорбифенил ПХБ 95.

(Полиэтиленгликокси)производные ПХБ, синтезированные из конгенов ПХБ смеси «Совол» и ПЭГ-22, на хроматограммах не регистрируются из-за большого молекулярного веса и низкой летучести. Зарегистрированными являются тетра- и пентахлорбифенилолы 3, 4 и непрореагировавшие тетрахлорированные конгенеры ПХБ 52, ПХБ 49, ПХБ 47 и ПХБ 44 (рис. 2.32).

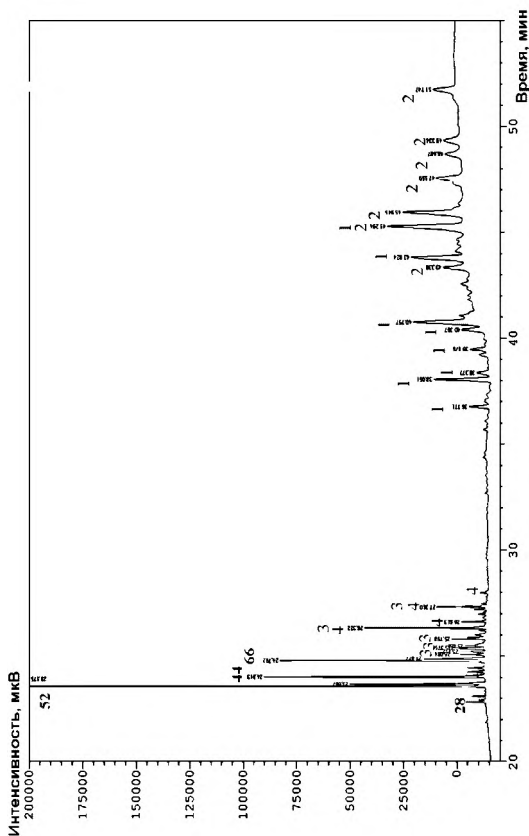


Рис. 2.31. Хроматограмма продуктов взаимодействия смеси «Совол» с ПЭГ-4:

1 – (тетразиленигликолокси)трихлорбифенилы ( $C_{12}H_7Cl_3(O[C_2H_4O])_3H$ ); 2 – (тетразиленигликолокси)тетрахлорбифенилы ( $C_{12}H_5Cl_4(O[C_2H_4O])_3H$ ); 3 – моногидрокситетрахлорбифенилы ( $C_{12}H_6Cl_4(O[C_2H_4OH])$ ); 4 – моногидроксипентахлорбифенилы ( $C_{12}H_5Cl_5(O[C_2H_4OH])$ )

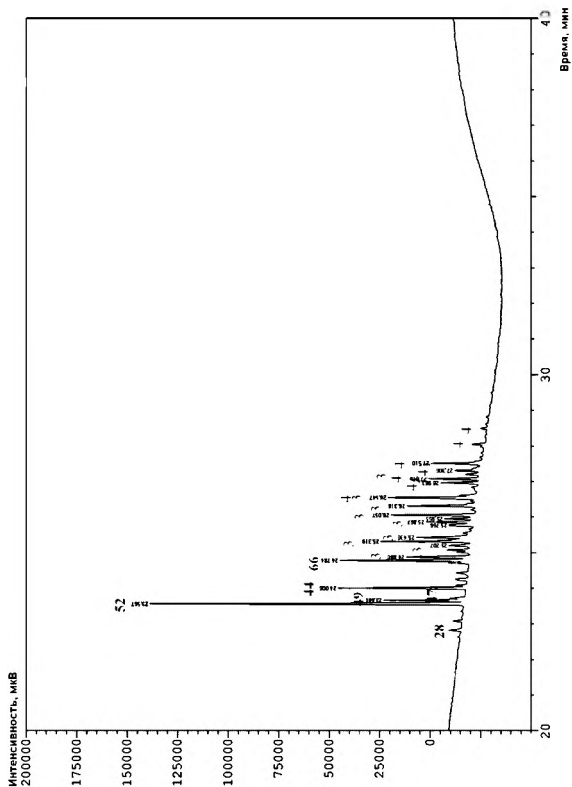


Рис. 2.32. Хромотограмма хлороформного экстракта результата взаимодействия смеси «Совол» с ПЭГ-22:  
3 – моногидрокситетрахлорифенилы ( $C_{12}H_8Cl_4O$ ); 4 – моногидрокситетрахлорифенилы ( $C_{12}H_7Cl_4O$ )

По результатам проведенных экспериментов было установлено, что с повышением молекулярной массы ПЭГ конверсия конгенеров 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 «Совол», чем в случае ПЭГ-4. Отметим, что в реакциях  $S_N$  ароматически связанных атомов хлора в конгенерах ПХБ на полиэтиленгликолюксигруппы конкурирующим процессом является также обмен атомов галогена на гидроксигруппу.

#### 2.2.8.4. Особенности масс-спектров

##### (полиэтиленгликолюкси)полихлорбифенилов

Зарегистрированные масс-спектры гидроксипроизводных ПХБ соответствуют представленным ранее в разд. 2.2.5.3.

(Диэтиленгликолюкси)производные ПХБ. Масс-спектры (диэтиленгликолюкси)три- и -тетрахлорбифенилов характеризуются наличием пиков молекулярных ионов низкой интенсивности (рис. Б.103, прил. Б). Характеристичными пиками являются пики ионов с  $m/z$  89  $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+$  и  $m/z$  45  $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+$ , причем пики ионов с  $m/z$  45 являются базовыми. Фрагментация молекулярного иона может идти двумя путями. В первом случае происходят отрыв  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -группы от молекулярного иона и типичный распад три- или -тетрахлорбифениолов с  $m/z$  272 или  $m/z$  306 соответственно. Параллельно проходит второй путь фрагментации молекулярного иона, при котором первоначально идет разрыв связи  $\text{C}-\text{O}$  в цепи заместителя и уходит частица  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}^+$ , при этом фиксируется пик иона  $[\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2]^+$  или  $[\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2]^+$ . Далее уходит  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}^+$  или  $\text{COCH}_2\text{CH}_2$ -группа. Затем последовательно отрываются оставшиеся атомы хлора с регистрацией характеристических пиков со значениями  $m/z$  207, 172, 137 соответственно.

Масс-спектры аналогичных производных из гексахлорбифенилов неиндивидуальны. Тем не менее, они характеризуются наличием пика молекулярного иона ( $m/z$  428), фрагментация которого отвечает отрыву частицы  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}^+$  с регистрацией пика иона  $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_5\text{OH}^+$  и его дальнейшем распаду.

В масс-спектрах гидроксидиэтиленгликолюкси)трихлорбифенилов фиксируются пики молекулярных ионов ( $m/z$  376), от которых первоначально происходит характерный отрыв частицы  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2^+$ , при этом регистрируется пик иона  $[\text{HOC}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_3\text{OH}]^+$  высокой интенсивности. Дальнейшая фрагментация этого иона отвечает последовательному

отрыву двух атомов хлора с регистрацией пиков ионов с  $m/z$  253 и  $m/z$  218, затем последовательно отрываются две HCO-группы (рис. Б.104, прил. Б).

**(Тетраэтиленгликолокси)производные ПХБ.** В масс-спектрах (тетраэтиленгликолокси)трихлорбифенилов и (тетраэтиленгликолокси)тетрахлорбифенилов присутствуют пики молекулярных ионов с относительной интенсивностью 2 % (рис. Б.105, Б.106, прил. Б). 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 этих соединений является последовательный отрыв  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -фрагментов. При отрыве  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ -группы регистрируются пики ионов, соответствующие моногидроксипроизводным ПХБ:  $[\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{OH}]^+$  с  $m/z$  272 и  $[\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_4\text{OH}]^+$  с  $m/z$  306. Базовым пиком является пик иона с  $m/z$  45, соответствующий структуре  $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+$ .

#### 2.2.8.5. Взаимодействие трихлорбензолов и ПХБ

##### с 2,2-диметил-1,3-пропандиолом (неопентилгликолем)

В продолжение исследований реакционной способности конгенеров ПХБ с полиатомными спиртами было изучено взаимодействие смеси «Совол» с 2,2-диметил-1,3-пропандиолом (неопентилгликолем, НПГ) [86; 87].

Первоначально было проведено взаимодействие смеси «Совол» 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 смеси «Совол» и НПГ в условиях, аналогичных взаимодействию смеси «Совол» с MeONa (DMCO, 150 °C, 11 ч) [41], была установлена 100 %-я конверсия технической смеси «Совол». Оптимальные температура и время данной реакции определены методом анализа проб, отобранных из реакционной массы через каждые 30 мин [86].

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

В качестве модельного процесса также с целью идентификации продуктов взаимодействия «Совола» с НПГ в присутствии щелочи изучена реакция смеси 1,2,3- и 1,2,4-трихлорбензолов (ТХБ), являющейся компонентом технической смеси ПХБ марки «Совтол-10», в аналогичных условиях. Исходная смесь ТХБ и результирующая смесь производных из ТХБ также исследованы методом ГХ-МСД (рис. 2.33), структуры образовавшихся продуктов представлены на схеме 2.12, аналитические данные – в табл. 2.45.

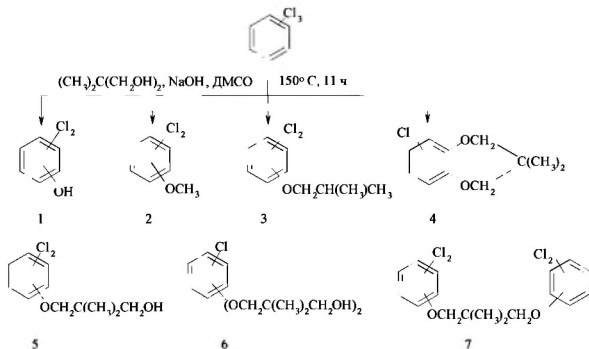


Схема 2.12. Взаимодействие смеси 1,2,4- и 1,2,3-трихлорбензолов с неопентилгликолем в присутствии натриевой щелочи

Таблица 2.45

**Результаты взаимодействия смеси 1,2,4- и 1,2,3-трихлорбензолов с НПГ и NaOH в среде ДМСО**

Шифр продукта	Структурная формула	Молекулярный ион, m/z	Содержание, %
1	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{OH}$	162	21.1
2	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{OCH}_3$	176	0.7
3	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{OC}_4\text{H}_9$	218	2.9
4	$\text{C}_6\text{H}_3\text{ClO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$	212	12.4
5	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{OC}_5\text{H}_{10}\text{OH}$	248	54.2
6	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{OC}_5\text{H}_{10}\text{OH})_2$	316	7.0
7	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{OC}_5\text{H}_{10}\text{OC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	392	1.4

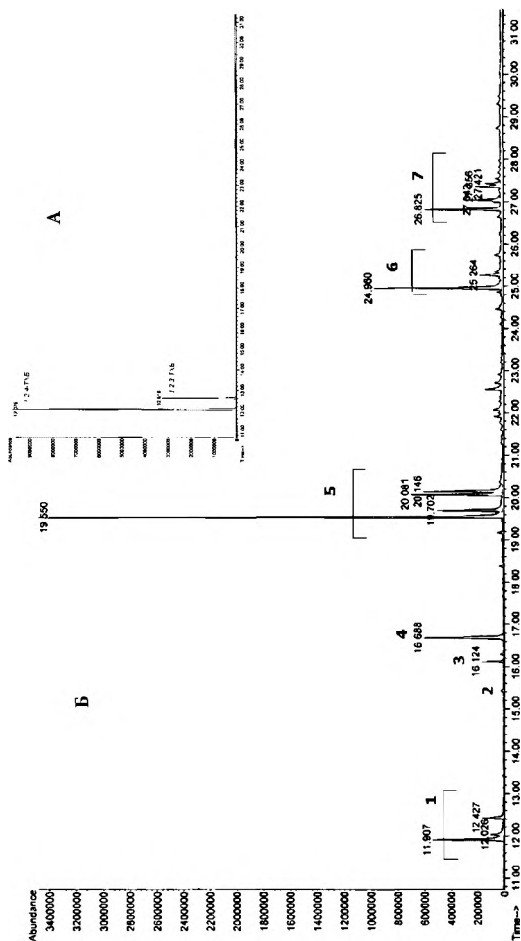


Рис. 2.33. Хроматограмма (А) исходной смеси 1,2,4- и 1,2,3-трихлорбензолов и (Б) продуктов взаимодействия 1,2,4- и 1,2,3-трихлорбензолов с ННГ и NaOH в среде DMSO\*

\* Шифры и структуры продуктов реакции соответствуют приведенным на схеме 2.12.

Основное направление взаимодействия смеси трихлорбензолов с НПГ в ДМСО в присутствии NaOH – замещение одного атома хлора на неопентилгликолюксигруппу, содержание продукта моноалкоксилирования 5 составляет 54.2 %. Конкурирующими процессами являются образование гидроксипроизводных (1, 21.1 %), замещение двух вицинальных атомов хлора одной молекулой НПГ (4, 12.4 %) и двух атомов хлора двумя неопентилгликолюксигруппами (6, 7.0 %). Доля продуктов 2, 3 невелика (0.7 и 2.9 % соответственно). Факт образования простых эфиров 7 (1.4 %) объясняется реализацией механизма реакции Вильямсона [88] при соотношении  $ArX : (CH_2OH)_2C(CH_3)_2$  (где  $ArX$  – любой из трихлорбензолов), равном 2 : 1.

Структуры соединений 1–7 подтверждены данными ГХ-МС. Масс-спектры соединений 1, 2 совпадают с масс-спектрами из базы NIST05. В масс-спектрах производных 3, 5, 6 присутствуют пики молекулярных ионов с интенсивностью 10–20 %. Фрагментация проходит путем отрыва бутилена ( $C_4H_8$ ) в случае соединения 3 или пентенола ( $C_5H_9OH$ ) для соединений 5, 6. Образовавшийся пик иона, соответствующий дихлорфенолу, обладает максимальной интенсивностью, и далее идет распад, соответствующий дихлорфенолам. В масс-спектре производного 4 пик молекулярного иона имеет интенсивность 76 %. Далее происходит последовательный отрыв  $CH_3$ - и  $CH_2$ -групп, регистрируются пики с  $m/z$  197 и  $m/z$  183 с интенсивностью 2 и 4 % соответственно. Дальнейший распад идет по двум направлениям. В первом случае регистрируется пик иона, образовавшийся при уходе  $C_4H_9$ -группы (M-57) и являющийся базовым. По второму направлению регистрируется пик иона, отвечающий уходу  $C_5H_8$ -группы (M-68). При этом образуется ион, соответствующий хлордигидроксibenзолу  $C_6H_3Cl(OH)_2$ . Затем распад по обоим направлениям происходит путем последовательного отрыва HCO-групп. В масс-спектре регистрируются пики с  $m/z$  57 и 69, соответствующие ионам  $[C_4H_9]^+$  и  $[C_5H_9]^+$ . В масс-спектрах продуктов 7 регистрируется пик молекулярного иона, и состав кластеров соответствует четырем атомам хлора. Фрагментация молекулярного иона проходит путем отрыва  $C_6H_3Cl_2O$ -группы, затем последовательного отрыва  $CH_2$ -групп и т. д. Регистрируется пик с  $m/z$  162, соответствующий дихлорфенолу  $[C_6H_3Cl_2OH]^+$ . Максимальной интенсивностью обладает пик с  $m/z$  69  $[C_4H_8]^+$ .

Учитывая данные о реакционной способности трихлорбензолов, аналогично изучена смесь продуктов, полученная в результате взаимодействия технической смеси ПХБ «Совол» с НПГ и NaOH



в среде ДМСО, и установлено, что в условиях реакции конгенеры смеси «Совол» претерпевают более глубокие превращения по сравнению с трихлорбензолами (схема 2.13).

Анализ продуктов взаимодействия показывает, что состав полученных смесей продуктов сложен, число пиков на хроматограммах значительно увеличилось по сравнению с хроматограммой исходной смеси «Совол», а их относительная интенсивность заметно уменьшилась (рис. 2.34). Во многих случаях отмечено совместное элюирование нескольких соединений, 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» трансформировались в условиях реакции полностью.

На основании проведенных исследований установлено, что трихлорбифенилы в реакции с НПГ в присутствии NaOH дают только монопроизводные, в том числе на основе продуктов диспропорционирования НПГ (метанола и *изо*-бутанола). Тетрахлорбифенилы претерпевают как моно-, так и дизамещение. Пентахлорбифенилы в условиях реакции трансформируются в продукты моно-, ди- и тризамещения, гексахлорбифенилы подвергаются еще более глубокому замещению, образуя продукты от ди- до тетразамещения.

Основной вклад в смесь продуктов вносят гидроксипроизводные ПХБ (52.1 %), примерно половина из них является продуктами обмена атомов хлора только на гидроксигруппы 14, 19, 32 (31.9 %), другая часть (20.2 %) представляет собой производные смешанного типа с гидроксисилкоксизаместителями 18, 26–29, 31, 32, 35. В качестве алкоксипроизводных зарегистрированы соединения с метокси- 9, 11, 20, *изо*-бутокси- 10, 12 и неопентилгликолюксигруппами 8, 13, 17, 21. Кроме того, имеются производные, образованные при замещении одной молекулой НПГ двух вицинальных атомов хлора в одном 16, 24 или двух 34 ядрах ПХБ и др. Продукты реакции конгенов ПХБ, аналогичные соединениям 7 (см. схему 2.12), в результирующей смеси не зарегистрированы.

Установленный ряд активности конгенов ПХБ в реакциях нуклеофильного замещения совпадает с описанными ранее закономерностями [22–24; 40–42]. Результаты анализа взаимодействия смеси «Совол» с НПГ приведены в табл. 2.46.

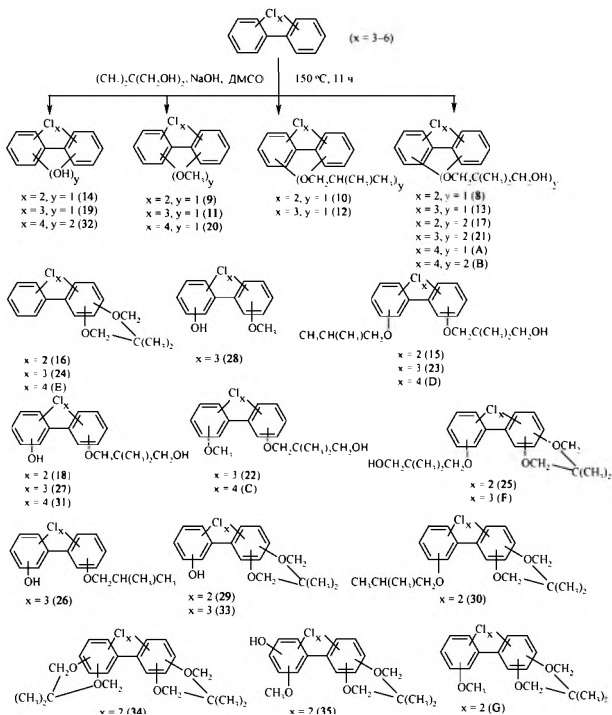


Схема 2.13. Взаимодействие конгенов смеси «Совол» с неопентилгликолем в присутствии натриевой щелочи

\* Буквами латинского алфавита указаны структуры продуктов, идентифицированные при кинетическом исследовании взаимодействия смеси «Совол» с НПГ [86].



Рис. 2.34. Хроматограмма (А) исходной смеси «Совол» (курсивом указаны номера конгенов ПХБ согласно ИЮПАК) и (Б) продуктов взаимодействия смеси «Совол» с  $\text{NH}_3$  и  $\text{NaOH}$  в среде ДМСО\*

\* Шифры и структуры продуктов указаны на схеме 2.13.

Таблица 2.46

**Данные о продуктах взаимодействия смеси «Совол»  
с НПГ и NaOH в среде ДМСО**

Шифр продукта	Структурная формула	Молекулярный ион, m/z	Содержание, %
8	$C_{12}H_7Cl_2OC_3H_{10}OH$	324	0.1
9	$C_{12}H_7Cl_2OCH_3$	252	1.9
10	$C_{12}H_7Cl_2OC_4H_9$	294	< 0.1
11	$C_{12}H_6Cl_4OCH_3$	286	< 0.1
12	$C_{12}H_6Cl_4OC_4H_9$	328	1.5
13	$C_{12}H_6Cl_4OC_3H_{10}OH$	358	3.2
14	$C_{12}H_6Cl_4OH$	272	2.6
15	$C_{12}H_6Cl_2(OC_3H_{10}OH)OC_4H_9$	396	1.9
16	$C_{12}H_6Cl_2O_2C_3H_{10}$	322	5.2
17	$C_{12}H_6Cl_2(OC_3H_{10}OH)_2$	426	4.7
18	$C_{12}H_6Cl_4(OC_3H_{10}OH)OH$	340	1.2
19	$C_{12}H_5Cl_4OH$	306	19.5
20	$C_{12}H_5Cl_4OCH_3$	320	0.1
21	$C_{12}H_5Cl_4(OC_3H_{10}OH)_2$	460	0.4
22	$C_{12}H_5Cl_4(OC_3H_{10}OH)OCH_3$	388	1.6
23	$C_{12}H_5Cl_4(OC_3H_{10}OH)OC_4H_9$	430	3.5
24	$C_{12}H_5Cl_4O_2C_3H_{10}$	356	3.5
25	$C_{12}H_5Cl_2(OC_3H_{10}OH)O_2C_3H_{10}$	424	10.7
26	$C_{12}H_5Cl_4(OC_3H_9)OH$	344	4.7
27	$C_{12}H_5Cl_4(OC_3H_{10}OH)OH$	374	11.2
28	$C_{12}H_5Cl_4(OCH_3)OH$	302	1.7
29	$C_{12}H_5Cl_4(O_2C_3H_{10})OH$	338	0.6
30	$C_{12}H_5Cl_2(O_2C_3H_{10})OC_4H_9$	394	2.6
31	$C_{12}H_5Cl_4(OC_3H_{10}OH)OH$	408	1.5
32	$C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$	322	4.9
33	$C_{12}H_4Cl_4(O_2C_3H_{10})OH$	372	6.0
34	$C_{12}H_4Cl_2(O_2C_3H_{10})_2$	422	2.4
35	$C_{12}H_4Cl_2(O_2C_3H_{10})(OCH_3)OH$	368	2.8

#### 2.2.8.6. Особенности масс-спектров продуктов взаимодействия полихлорбифенилов с неопентилгликолем

Для установления структуры полученных продуктов 8–35 изучены масс-спектры всех вновь зарегистрированных соединений. В условиях электронной ионизации все соединения дают пики молекулярных ионов разной интенсивности (табл. 2.47–2.52). Масс-спектры гидроксидов 14, 19, 32, метокси- 9, 11, 20 и *изо*-бутоксипроизводных 10, 12 ПХБ совпадают с масс-спектрами аналогичных производных, представленных в монографии [43].

Направление фрагментации молекулярных ионов в масс-спектрах моно- и динеопентилгликолоксипроизводных ПХБ 8, 13, 17, 21, А, В является аналогичным фрагментации, описанной в работе [51] для алкоксипроизводных. Во всех спектрах имеются пики молекулярных ионов с относительной интенсивностью 10–25 %. Базовыми пиками являются пики ионов, соответствующие моно- и дигидроксипроизводным ПХБ, образованные при отщеплении пентенола ( $C_5H_9OH$ ). Затем идет последовательный отрыв  $Cl^+$  ( $HCl$ ) и  $HCO$ -групп. Во всех масс-спектрах присутствует пик с  $m/z$  86  $[C_5H_9OH]^+$  с интенсивностью до 1 %.

Для масс-спектров соединений, одновременно содержащих метокси- и неопентилгликолоксигруппы 22, С, *изо*-бутоксид- и неопентилгликолоксигруппы 15, 23, D, гидроксид- и неопентилгликолоксигруппы 18, 27, 31, 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 *изо*-бутоксид(неопентилгликолокси)производных 15, 23, D затем происходит уход бутилена ( $C_4H_8$ ), при фрагментации метокси(неопентилгликолокси)производных 22, С – уход  $CH_3$ -группы. Далее происходит распад, характерный для метокси-, *изо*-бутоксид- или гидроксипроизводных ПХБ.

Для масс-спектров соединений 16, 24, 33, 34, Е, G, полученных при замещении двух вицинальных атомов хлора одной молекулой НПГ, характерно наличие пика молекулярного иона. Практически во всех масс-спектрах этот пик является базовым. Далее происходит 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  $C_4H_8$ -группы (M-68), также высокой интенсивности (60–70 %). При этом образуется ион, соответствующий полихлоргидроксифенилу.

Последующий распад по обоим направлениям происходит путем последовательного отрыва  $\text{Cl}^\bullet$  и  $\text{HCO}$ -групп до распада бензольного кольца. Характерной особенностью масс-спектров таких производных является наличие пиков с  $m/z$  69  $[\text{C}_5\text{H}_9]^\bullet$  и  $m/z$  41  $[\text{C}_3\text{H}_5]^\bullet$  с интенсивностью 40–70 %. Также присутствует пик с  $m/z$  57  $[\text{C}_4\text{H}_9]^\bullet$  с интенсивностью 20–30 %.

В масс-спектрах соединений **30**, **25**, **35** присутствуют пики молекулярных ионов средней интенсивности (~ 50 %). В масс-спектрах производных **29** этот пик является базовым. При распаде производных **30**, **25**, **35** первоначально происходит уход бутилена  $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8]$ , пентенола  $[\text{M} - \text{C}_5\text{H}_9\text{OH}]$  или  $\text{CH}_3$ -группы с образованием соответствующего гидроксипроизводного. Пик этого иона обладает максимальной интенсивностью. Затем распад происходит по схеме, описанной выше, характерной для производных **16** и **24**.

Типичные масс-спектры соединений **8–35** представлены далее (рис. Б.107–Б.128, прил. Б).

Таблица 2.47

## Данные масс-спектров продуктов 8, 13, А, 17, 21, В (схема 2.13)

Ион	m/z / интенсивность, %					
	8 [C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>1</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>10</sub> OH]	13 [C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>1</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>10</sub> OH]	A [C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>1</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>10</sub> OH]	17 [C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>1</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>10</sub> OH) <sub>2</sub> ]	21 [C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>1</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>10</sub> OH) <sub>2</sub> ]	В [C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>1</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>10</sub> OH) <sub>2</sub> ]
М	324/23	358/25	392/13	426/23	460/21	494/9
М - C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> OH	<b>238/100</b>	<b>272/100</b>	<b>306/100</b>	340/12	374/19	408/5
М - C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> OH - Cl	202/18	236/20	272/5	-	-	-
М - C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> OH - 2HCl	168/24	202/25	236/10	-	-	-
М - C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> OH - 2HCl - HCO	139/12	173/13	207/10	-	-	-
М - C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> OH - 2HCl - HCO - HCl	-	137/4	173/3	-	-	-
М - C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> OH - 2HCl - HCO - 2HCl	-	-	137/3	-	-	-
М - 2C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> OH	-	-	-	<b>254/100</b>	<b>288/100</b>	<b>322/100</b>
М - 2C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> OH - HCl	-	-	-	218/14	254/10	287/9
М - 2C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> OH - HCl - Cl	-	-	-	184/10	218/10	252/5
М - 2C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> OH - HCl - Cl - HCO	-	-	-	155/8	188/5	233/5
М - 2C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> OH - HCl - Cl - 2HCO	-	-	-	126/3	159/2	205/2
C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> OH	86/5	86/6	86/5	86/4	86/2	86/8

Таблица 2.48

Данные масс-спектров продуктов 22, C, 15, 23, D (схема 2.13)

Ион	m/z / интенсивность, %				
	22 [C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>10</sub> OH) OC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ]	C [C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>10</sub> OH) OC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ]	15 [C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>10</sub> OH) OC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ]	23 [C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>10</sub> OH) OC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ]	D [C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>10</sub> OH) OC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ]
M	388/19	422/14	396/21	430/15	464/25
M - C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> OH	<b>302/100</b>	<b>336/100</b>	310/9	344/2	378/5
M - C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> OH - CH <sub>3</sub>	287/5	321/7	-	-	-
M - C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> OH - CH <sub>3</sub> - Cl	252/31	-	-	-	-
M - C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> OH - CH <sub>3</sub> - Cl - HCO	223/5	-	-	-	-
M - C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> OH - CH <sub>3</sub> - HCO	-	292/4	-	-	-
M - C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> OH - C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	-	-	<b>254/100</b>	<b>288/100</b>	<b>322/100</b>
M - C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> OH - C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> - HCl	-	-	218/9	252/52	287/16
M - C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> OH - C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> - HCl - Cl	-	-	184/8	218/15	252/6
M - C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> OH - C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> - HCl - Cl - HCO	-	-	155/4	189/10	223/3
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> OH	86/6	86/1	86/3	86/5	86/15
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>	-	-	57/8	57/12	57/6



Таблица 2.49

## Данные масс-спектров продуктов 18, 27 и 31 (схема 2.13)

Ион	m/z / интенсивность, %		
	18 [C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> (OC <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH)OH]	27 [C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> (OC <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH)OH]	31 [C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> (OC <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH)OH]
M	340/20	374/200	408/15
M - C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH	<b>254/100</b>	<b>288/100</b>	<b>322/100</b>
M - C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH - HCl	218/15	252/17	286/17
M - C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH - 2HCl	184/20	218/25	252/20
M - C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH - 2HCl - HCO	155/5	189/10	222/10
M - C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH - 2HCl - 2HCO	126/5	160/10	191/5
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH	86/2	86/7	86/15

Таблица 2.50

Данные масс-спектров продуктов 16, 24, E, 34 (схема 2.13)

Ион	m/z / интенсивность, %			
	16 [C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> ]	24 [C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> ]	E [C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> ]	34 [C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>2</sub> ]
M	322/100	356/100	390/100	422/100
M - CH <sub>3</sub>	307/10	341/2	375/2	407/2
M - 2CH <sub>3</sub>	292/10	326/1	360/2	392/1
M - C <sub>1</sub> H <sub>9</sub>	265/75	299/82	333/68	365/29
M - C <sub>1</sub> H <sub>9</sub> - CO	237/11	271/2	304/58	-
M - C <sub>1</sub> H <sub>9</sub> - CO - Cl	202/10	236/13	270/11	-
M - C <sub>1</sub> H <sub>9</sub> - CO - Cl - HCO	173/18	207/19	241/11	-
M - C <sub>1</sub> H <sub>9</sub> - CO - Cl - HCO - Cl	139/10	173/7	207/13	-
M - C <sub>1</sub> H <sub>9</sub> - CO - Cl - HCO - Cl - HCl	-	137/10	171/11	-
M - C <sub>1</sub> H <sub>8</sub>	254/45	288/45	322/82	-
M - C <sub>1</sub> H <sub>8</sub> - HCl	218/20	252/24	287/11	-
M - C <sub>1</sub> H <sub>8</sub> - HCl - HCO	189/20	223/19	259/6	-

Окончание табл. 2.50

Ион	m/z / интенсивность, %			
	16 [C <sub>12</sub> H <sub>1</sub> Cl <sub>1</sub> O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> ]	24 [C <sub>12</sub> H <sub>1</sub> Cl <sub>1</sub> O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> ]	E [C <sub>12</sub> H <sub>1</sub> Cl <sub>1</sub> O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> ]	34 [C <sub>12</sub> H <sub>1</sub> Cl <sub>1</sub> O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> ]
M - C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> - HCl - HCO - CO	161/10	195/8	231/5	—
M - C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> - HCl - HCO - CO - Cl	126/18	160/17	194/7	—
M - C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> - HCl - HCO - CO - 2Cl	—	125/4	159/5	—
M - C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> - CH <sub>3</sub>	—	—	—	338/1
M - C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> - 2CH <sub>3</sub>	—	—	—	223/2
M - 2C <sub>1</sub> H <sub>3</sub>	—	—	—	297/12
M - C <sub>1</sub> H <sub>3</sub> - C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	—	—	—	286/11
C <sub>3</sub> H <sub>9</sub>	69/37	69/66	69/92	69/37
C <sub>1</sub> H <sub>7</sub>	55/10	55/2	55/15	55/10
C <sub>1</sub> H <sub>5</sub>	41/24	41/35	41/37	41/30

Таблица 2.51

Данные масс-спектров продуктов 33, G, 30 (схема 2.13)

Ион	m/z / интенсивность, %		
	33 [C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl(O <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )OH]	G [C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl(O <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )OCH <sub>3</sub> ]	30 [C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl(O <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )OCH <sub>3</sub> ]
M	372/100	352/100	394/52
M - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	315/79	295/83	-
M - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - HCO	-	266/2	-
M - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - HCO - Cl	-	231/7	-
M - C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	304/68	284/65	-
M - C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> - Cl	269/17	-	-
M - C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> - Cl - CO	241/15	-	-
M - C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> - Cl - CO - HCO	212/7	-	-
M - C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> - Cl - CO - HCO - Cl	176/7	-	-
M - C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> - Cl - CO - HCO - Cl - HCO	147/8	-	-
M - C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> - Cl - CO - HCO - Cl - HCO - Cl	113/5	-	-
M - C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> - CH <sub>3</sub>	-	269/5	-

Продолжение табл. 2.51

Ион	m/z / интенсивность, %		
	33 [C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> )OH]	6 [C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> )OCH <sub>3</sub> ]	30 [C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> )OCH <sub>3</sub> ]
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - CH <sub>2</sub> O	-	253/20	-
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - CH <sub>2</sub> O - Cl	-	218/20	-
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - CH <sub>2</sub> O - Cl - HCO	-	189/10	-
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - CH <sub>2</sub> O - Cl - 2HCO	-	160/14	-
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - CH <sub>2</sub> O - Cl - 2HCO - Cl	-	125/5	-
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-	338/100
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-	281/62
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - HCO	-	-	252/13
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - HCO - Cl	-	-	218/16
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - HCO - Cl - HCO	-	-	189/10
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - HCO - Cl - 2HCO	-	-	160/8
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - HCO - Cl - 2HCO - Cl	-	-	126/6
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - HCO - Cl - 2HCO - 2Cl	-	-	91/3

Окончание табл. 2.51

Ион	m/z / интенсивность, %		
	33 [C <sub>12</sub> H <sub>1</sub> Cl <sub>1</sub> (O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> )OH]	G [C <sub>12</sub> H <sub>1</sub> Cl <sub>1</sub> (O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> )OCH <sub>1</sub> ]	30 [C <sub>12</sub> H <sub>1</sub> Cl <sub>1</sub> (O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> )OC <sub>1</sub> H <sub>1</sub> ]
M - C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> - C <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	-	-	270/41
M - C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> - C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> - HCl	-	-	234/20
M - C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> - C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> - HCl - HCO	-	-	205/13
M - C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> - C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> - HCl - HCO - CO	-	-	177/3
M - C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> - C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> - HCl - HCO - 2CO	-	-	149/3
M - C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> - C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> - HCl - HCO - 2CO - HCl	-	-	114/2
C <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	69/60	69/24	69/40
C <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	-	-	57/10
C <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	55/14	55/9	55/12
C <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	41/31	41/25	41/37

Таблица 2.52

## Данные масс-спектров продуктов 25, F (схема 2.13)

Ион	m/z / интенсивность, %		
	25 $[C_{12}H_4Cl_2(OC_2H_4OH)_2O_2C_2H_4]$	$m/z$ / интенсивность, %	F $[C_{10}H_4Cl_2(OC_2H_4OH)_2O_2C_2H_4]$
M	424/36		458/31
M - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	338/100		372/100
M - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	281/46		315/27
M - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> - HCO - Cl	218/7		252/20
M - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> - HCO - Cl - HCO	189/5		224/3
M - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> - HCO - Cl - 2HCO	160/3		196/8
M - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> - HCO - Cl - 2HCO - Cl	126/3		161/4
M - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> - HCO - Cl - 2HCO - 2Cl	-		125/7
M - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	270/27		304/30
M - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> - HCl	234/2		268/13
M - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> - HCl - HCO	205/8		239/7
M - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> - HCl - 2HCO	177/3		211/8
M - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> - HCl - 3HCO	149/2		183/4
M - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> - HCl - 3HCO - Cl	113/2		148/8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	86/0,7		86/7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	69/34		69/49
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	55/8		55/17
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	41/27		41/37

### 2.2.8.7. Взаимодействие трихлорбензолов и полихлорбифенилов с триметилпропаном

Триметилпропан (ТМП) относится к классу полиатомных спиртов и как НПГ не имеет в своей структуре  $\beta$ -водородных атомов. Взаимодействие смеси «Совол» с ТМП проведено в аналогичных условиях. В качестве модельных соединений также использована смесь 1,2,4- и 1,2,3-трихлорбензолов.

Хроматограмма смеси продуктов 1, 36–40, полученных в результате взаимодействия трихлорбензолов с ТМП (схема 2.14), представлена на рис. 2.35, аналитические данные – в табл. 2.53. Исходные трихлорбензолы не зарегистрированы.

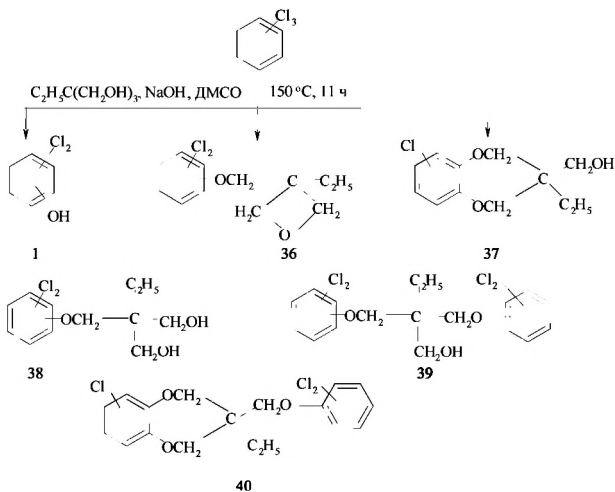


Схема 2.14. Взаимодействие смеси 1,2,4- и 1,2,3-трихлорбензолов с триметилпропаном в присутствии натриевой щелочи



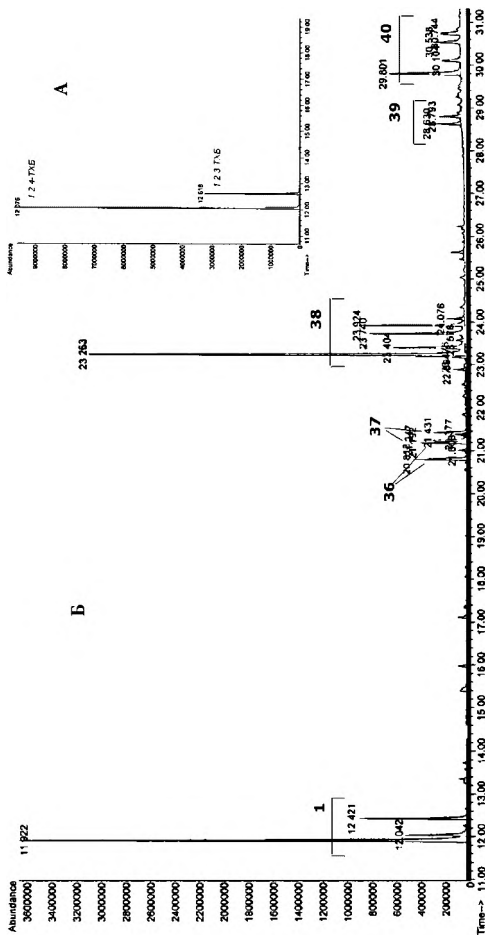


Рис. 2.35. Хроматограмма (А) исходной смеси 1,2,4- и 1,2,3-трихлорбензолов и (Б) продуктов взаимодействия 1,2,4- и 1,2,3-трихлорбензолов с ТМII и NaOH в среде ДМСО\*

\* Шифры и структуры продуктов реакции соответствуют приведенным на схеме 2.14.

Таблица 2.53

Результаты взаимодействия смеси 1,2,4- и 1,2,3-трихлорбензолов с ТМП и NaON в среде ДМСО

Шифр продукта	Структурная формула	Молекулярный ион. m/z	Содержание, %
1	$C_6H_4Cl_2OH$	162	34.4
36	$C_6H_4Cl_2OC_6H_{11}O$	260	7.9
37	$C_6H_4ClO_2C_6H_{11}OH$	242	2.2
38	$C_6H_4Cl_2OC_6H_{11}O_2H_2$	278	41.4
39	$C_6H_4Cl_2OC_6H_{11}ONOC_6H_4Cl_2$	422	10.9
40	$C_6H_4ClO_2C_6H_{11}OC_6H_4Cl_2$	386	3.1

Как и в случае с НПГ, среди производных трихлорбензолов после взаимодействия с ТМП обнаружены продукты нуклеофильного замещения одного атома хлора на гидроксигруппу **1**, диметилпропанметилоксигруппу **38** (аналогично соединениям **5** из схемы 2.12), а также продукты нуклеофильного замещения двух вицинальных атомов хлора на диалкоксигруппу на основе ТМП **37** (аналогично соединениям **4** из схемы 2.12). Похожим результатом также является образование производных **7** в случае взаимодействия с НПГ (см. схему 2.12) и **39** в случае взаимодействия с ТМП как нуклеофильного замещения по одному атому хлора в двух молекулах ТХБ алкоксигруппами одной молекулы многоатомного спирта. Продукт **40** образован в результате вовлечения в процесс всех гидроксигрупп ТМП и двух молекул ТХБ. Неординарным является факт образования производного оксетана **36**, формально соответствующего процессу дегидратации продукта **38**.

В масс-спектрах всех полученных производных **36–40** присутствуют пики молекулярных ионов. В масс-спектрах соединений **36** имеются пики молекулярных ионов с интенсивностью около 20 %. Для этих масс-спектров характерно наличие пиков ионов, соответствующих последовательному отрыву фрагмента  $C_6H_{10}O$  (М-98), НСО-группы и  $Cl^-$ . В масс-спектрах продуктов **37** 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 (М-87), с интенсивностью 75 %. По второму направлению регистрируется пик с  $m/z$  144, отвечающий уходу  $C_6H_{10}O$ -группы (М-98). При этом образуется пик иона, соответствующий дихлорфенолу, с максимальной интенсивностью. Последующий распад по обоим направлениям проходит путем последовательного отрыва НСО-групп до распада бензольного кольца. В масс-спектрах продуктов **38** 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 НСО-группы с образованием пика с  $m/z$  133 и интенсивностью 2 %. В масс-спектрах продуктов **39** присутствуют пики молекулярных ионов с интенсивностью 70 %. Для них характерно наличие пиков ионов, соответствующих последовательному отрыву  $C_6H_4Cl_2O$ -группы и  $CH_2$ -фрагментов. Для масс-спектров соединений **40** 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.

Посредством анализа смеси продуктов взаимодействия технической смеси «Совол» с ТМП в присутствии NaOH в среде ДМСО установлено, что

часть три- и тетрахлорированных конгенов ПХБ в реакционных условиях не подвергаются химической трансформации. Перечень соединений, образовавшихся в данной реакции, представлен на схеме 2.15 и в табл. 2.54. На рис. 2.36 приведена хроматограмма результирующей смеси продуктов.

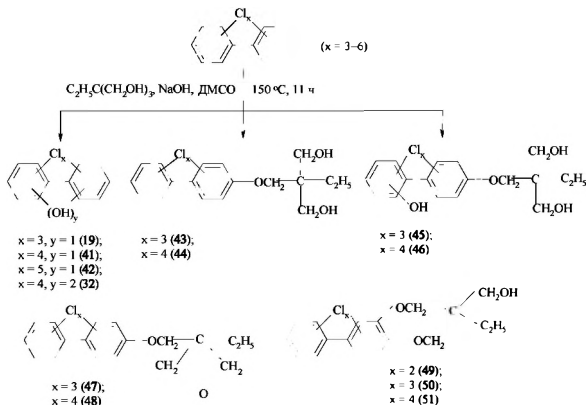


Схема 2.15. Взаимодействие конгенов смеси «Совол» с триметилпропаном в присутствии натриевой щелочи

Достоверную количественную оценку вклада каждого соединения **19, 32, 41–51** в результирующую смесь с применением метода внутренней нормализации при анализе методом ГХ осуществить не удалось, так как не все продукты реакции элюируются с колонки хроматографа.

Анализ данных показывает, что никаких принципиальных отличий во взаимодействиях ТХБ и конгенов ПХБ смеси «Совол» с ТМП нет (схемы 2.14, 2.15). Структуры производных на основе ТМП, полученные из ТХБ и конгенов ПХБ, подобны. Основными продуктами взаимодействия ПХБ и ТМП, регистрируемыми ГХ, являются гидроксипроизводные ПХБ **19, 32, 41, 42** и продукты замещения одного атома хлора в тетра- и пентахлорбифенилах на диметилпропанметилоксигруппу **43, 44**. Также регистрируются производные, образовавшиеся при замещении двух вицинальных атомов хлора одной молекулой ТМП **49, 50, 51**, и продукт замещения одного атома хлора с последующей внутренней циклизацией фрагмента ТМП **47, 48**.



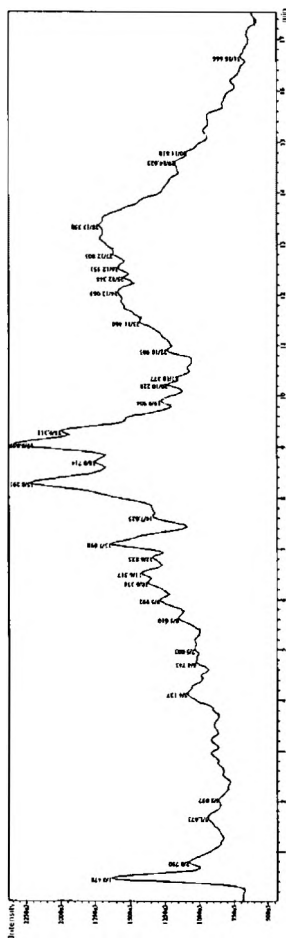
Рис. 2.36. Хроматограммы (А) исходной смеси «Совол» (курсивом указаны номера конгенов ПХБ согласно ИЮПАК) и (Б) продуктов взаимодействия смеси «Совол» с ТМП и NaOH в среде ДМСО

Таблица 2.54

**Данные о продуктах взаимодействия смеси «Совол»  
с ТМП и NaOH в среде ДМСО**

Шифр продукта	Структурная формула	Молекулярный ион, m/z
19	$C_{12}H_6Cl_1OH$	272
43	$C_{12}H_6Cl_1OCH_2C(C_2H_5)(CH_2OH)$	388
47	$C_{12}H_6Cl_1OCH_2C(C_2H_5)(C_2H_5O)$	370
49	$C_{12}H_5Cl_1(OCH_2)_2C(C_2H_5)CH_2OH$	352
41	$C_{12}H_5Cl_1OH$	306
44	$C_{12}H_5Cl_1OCH_2C(C_2H_5)(CH_2OH)_2$	422
45	$C_{12}H_5Cl_1OCH_2C(C_2H_5)(CH_2OH)_2OH$	404
48	$C_{12}H_6Cl_1OCH_2C(C_2H_5)(C_2H_5O)$	404
50	$C_{12}H_5Cl_1(OCH_2)_2C(C_2H_5)CH_2OH$	386
32	$C_{12}H_5Cl_1(OH)_2$	322
42	$C_{12}H_4Cl_1OH$	340
46	$C_{12}H_4Cl_1OCH_2C(C_2H_5)(CH_2OH)_3OH$	438
51	$C_{12}H_4Cl_1(OCH_2)_2C(C_2H_5)CH_2OH$	420

Вероятность образования продуктов с большой молекулярной массой, подобных соединениям 40 из схемы 2.14, подтверждается анализом ВЭЖХ-МС с фиксированием масс-спектров в режиме электроспрей-ионизации с регистрацией отрицательных ионов. В этом случае в масс-спектрах регистрируются пики депротонированных молекулярных ионов. Хроматограмма продуктов взаимодействия смеси «Совол» и ТМП представляет плохо разделенные пики, масс-спектры которых содержат пики с большими молекулярными массами (рис. 2.37), и наиболее интенсивными среди них являются пики ионов с m/z 519 и m/z 553 (рис. 2.38). Предположительно эти ионы соответствуют молекулярным ионам соединений со структурами, представленными на рис. 2.39.



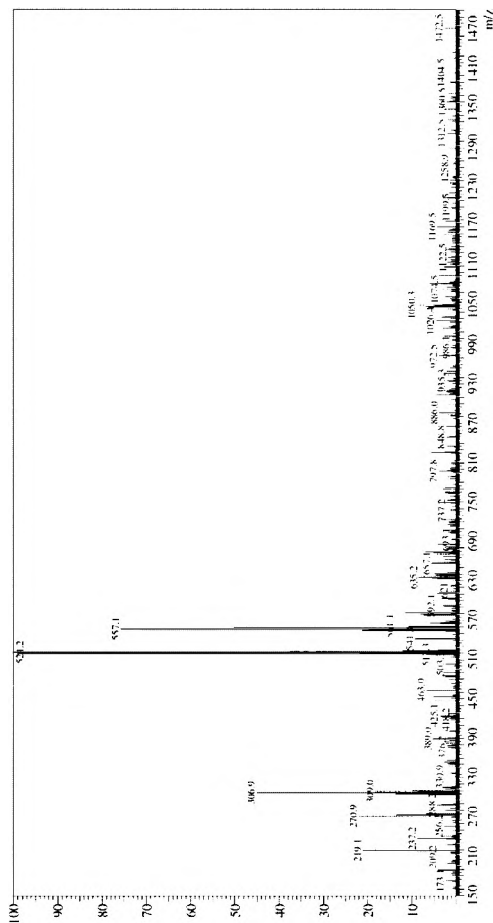


Рис. 2.38. Масс-спектр продуктов реакции смеси «Совол» с ТМФ при скапировании по полному ионному току в условиях ВЭЖХ-МС



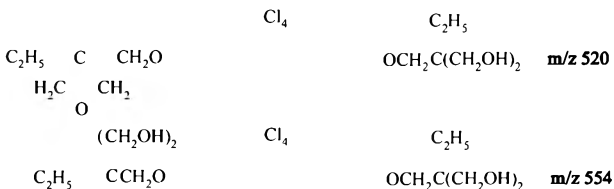


Рис. 2.39. Вероятные структуры соединений, образованных в результате взаимодействия смеси «Совол» с ТМП (по данным ВЭЖХ-МС)

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

#### 2.2.8.8. Особенности масс-спектров продуктов взаимодействия полихлорбифенилов с триметилпропаном

Для всех масс-спектров продуктов реакции характерно наличие пиков молекулярных ионов. Характер фрагментации молекулярных ионов соединений, полученных при взаимодействии ПХБ и ТМП, подобен характеру распада молекулярных ионов аналогичных продуктов, полученных при взаимодействии ТХБ и ТМП.

Для масс-спектров соединений **43** и **44** характерно наличие пиков молекулярных ионов с интенсивностью 8–9 %. Базовым является пик, отвечающий уходу  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ -группы. При этом образуется ион, соответствующий  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_4\text{OH}$  в случае производного **43** или  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{OH}$  в случае соединения **44**. Далее происходит последовательный отрыв двух атомов  $\text{Cl}^\cdot$ , а затем  $\text{HCO}$ -группы.

В масс-спектрах соединений **45**, **46** присутствуют пики молекулярных ионов с интенсивностью до 10 %. Распад молекулярных ионов происходит путем отрыва  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ -группы с регистрацией пика иона  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_4(\text{OH})_2$ , затем идет последовательный отрыв двух  $\text{Cl}^\cdot$  и  $\text{HCO}$ -группы.

В масс-спектрах продуктов **47** и **48** регистрируются пики молекулярных ионов с интенсивностью 20–25 %. Фрагментация молекулярного иона проходит путем ухода  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ -группы с регистрацией пиков ионов соответствующих гидроксиполихлорбифенилов.

В масс-спектрах соединений **49–51** 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).

Данные масс-спектров полученных соединений представлены в табл. 2.55–2.57, примеры масс-спектров приведены на рис. Б.129–Б.131 (прил. Б).

Таблица 2.55

Данные масс-спектров для соединений 49, 50, 51 (схема 2.15)

Ион	m/z / интенсивность, %		
	49 $[C_{12}H_6Cl_2 - (OCH_2)_3C(C_2H_5)CH_2OH]^+$	50 $[C_{11}H_5Cl_2 - (OCH_2)_3C(C_2H_5)CH_2OH]^+$	51 $[C_{12}H_7Cl_2 - (OCH_2)_3C(C_2H_5)CH_2OH]^+$
М	352/100	386/100	420/100
М – $C_2H_5$	323/16	357/18	391/20
М – $C_5H_{11}O$	265/40	299/45	333/25
М – $C_6H_{10}O$	254/75	288/80	322/70
М – $C_6H_{10}O, Cl$	219/20	253/15	–
М – $C_6H_{10}O, 2HCO, 2Cl$	126/20	160/25	194/28
М – $C_6H_{10}O, 2HCO, 3Cl$	–	125/8	159/12

Таблица 2.56

Данные масс-спектров для соединений 45, 46 (схема 2.15)

Ион	m/z / интенсивность, %	
	45 $[C_{12}H_5Cl_2 - OCH_2C(C_2H_5)(CH_2OH)_2OH]^+$	46 $[C_{11}H_4Cl_2 - OCH_2C(C_2H_5)(CH_2OH)_2OH]^+$
М	404/15	438/10
М – $C_6H_{12}O_2$	288/100	322/100
М – $C_6H_{12}O_2, Cl$	253/15	287/20
М – $C_6H_{12}O_2, 2Cl$	–	252/12
М – $C_6H_{12}O_2, HCO, 2Cl$	189/10	223/10
М – $C_6H_{12}O_2, HCO, 3Cl$	–	188/5

Таблица 2.57

## Данные масс-спектров для соединений 43, 44 (схема 2.15)

Ион	m/z / интенсивность, %	
	43 $[C_{13}H_6Cl_1OCH_3C(C_2H_5)(CH_2OH)_2]$	44 $[C_{12}H_3Cl_1OCH_3C(C_2H_5)(CH_2OH)_2]$
M	388/9	422/9
M - C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	272/100	306/100
M - C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> - 2Cl	202/23	236/12
M - C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> - HCO <sub>2</sub> - 2Cl	173/12	207/10
M - C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> - HCO <sub>2</sub> - 3Cl	138/5	172/3
M - C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> - HCO <sub>2</sub> - 4Cl	–	137/2

## 2.2.9. Исследование смеси

## карбонилированных производных полихлорбифенилов

Ранее отмечалось, что одним из способов снижения количества атомов хлора в конгенерах ПХБ является метод карбонилирования, разработанный в Санкт-Петербургском государственном университете [89–93]. Перспективность метода карбонилирования основана на разработке эффективной каталитической системы на базе известного и относительно недорогого катализатора оксосинтеза – дикобальтокарбонила. Впоследствии эта модифицированная метилоксираном система успешно применялась для карбонилирования малоактивных арилгалогенидов, в том числе конгенов ПХБ [92; 93]. Установлено, что модифицированный карбонил кобальта обладает высокой активностью и селективностью, позволяющей эффективно осуществлять синтез ароматических и гетероароматических карбоновых кислот. Разработанная технология передавалась и апробировалась в ОАО «ВНИИНефтехим» (Санкт-Петербург) для химической переработки технических ПХБ [94; 95].

Как правило, продуктом метода карбонилирования ПХБ является смесь полихлорбифенилкарбоновых кислот (ПХБК). Наличие свободной карбоксильной группы в карбоновых кислотах придает им высокую полярность, в связи с чем их прямое определение методом ГХ представляет определенные трудности, и поэтому карбоновые кислоты принято определять в виде производных, чаще всего в виде сложных эфиров [96]. Наи-

более распространенным способом получения сложных эфиров является этерификация карбоновых кислот спиртами в присутствии соляной, серной кислот или трехфтористого бора или алкилированием диметилсульфатом, йодистым метилом [97]. Однако эти методики не применялись ранее для анализа ПХБК, синтезированных из технических смесей ПХБ.

Сотрудниками СПбГУ (д. х. н. Т. Е. Жеско, д. х. н. В. П. Боярским) в ИОС УрО РАН для ГХ-МС анализа была передана смесь ПХБК, полученная реакцией карбонилирования смеси ПХБ в присутствии модифицированного карбонила кобальта (схема 2.16) [94; 95]. В дальнейшем смесь ПХБК была обработана спиртами в присутствии серной кислоты с целью получения сложных эфиров ПХБК (схема 2.16), доступных для идентификации в условиях ГХ-МС.

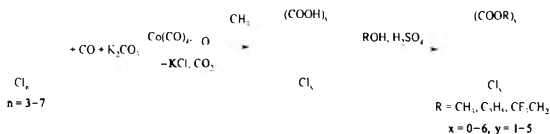


Схема 2.16. Карбонилирование конгенов смеси «Совол» и получение сложных эфиров на основе образовавшихся полихлорбифенилкарбоновых кислот

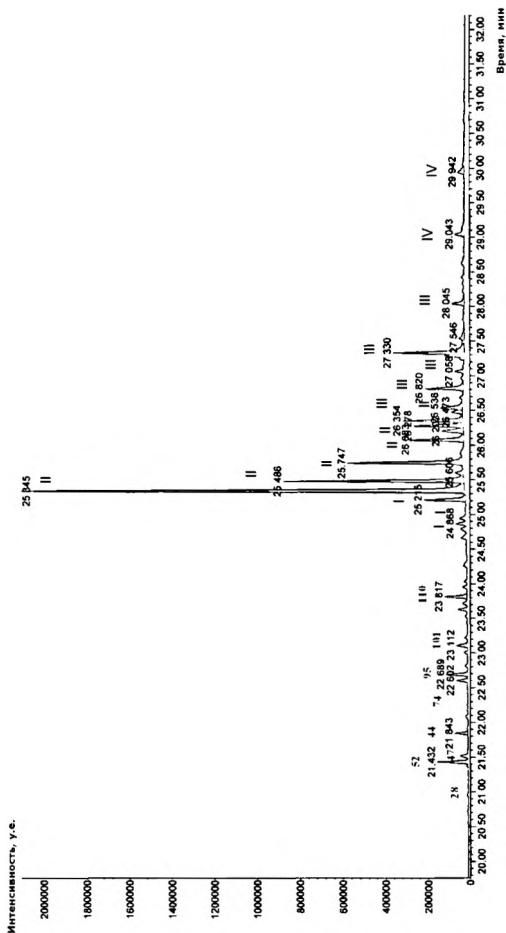
### 2.2.9.1. Прямой анализ смеси

#### карбонилированных производных полихлорбифенилов

При прямом ГХ-МС анализе незетерифицированной смеси ПХБК на хроматограмме зарегистрированы пики оставшихся непрореагировавших ПХБ, в основном три-, тетра- и пентахлорбифенилов, и пики соединений, которые элюируются с чуть большими временами удерживания, чем исходные ПХБ (рис. 2.40).

Масс-спектры полученных соединений отличаются от спектров исходных ПХБ и имеют подобный вид (рис. Б.132–Б.135, прил. Б). Выделены основные три группы спектров. В первой группе максимальной массе отвечают пики с  $m/z$  292 I, состав мультиплета кластеров которых соответствует содержанию двух атомов хлора, во второй – с  $m/z$  326 II (три атома хлора), в третьей – с  $m/z$  360 III (четыре атома хлора). Относительная интенсивность этих пиков в масс-спектре составляет 85–90 %. Основным направлением фрагментации является последовательный выброс  $\text{CO}_2$  (базовый пик) и CO. Подобный распад характерен для фрагментации молекулярных ионов ангидридов дикарбоновых кислот.

Таким образом, при прямом ГХ-МС анализе смеси ПХБК на хроматограмме регистрируются пики ангидридов полихлорбифенилдикарбоновых кислот. Кроме того, на хроматограмме зарегистрированы пики

Рис. 2.40. Хроматограмма прямого анализа смеси ПХБК:

I – ангидрид  $C_{12}H_8CO_2$ , II – ангидрид  $C_{11}H_7CO_2$ , III – ангидрид  $C_{10}H_6CO_2$ , IV – диангидрид  $C_{12}H_4(CO_2)_2$

с  $m/z$  362 IV, состав мультиплета кластеров которых соответствует содержанию двух атомов хлора, и фрагментация проходит также через последовательный отрыв  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ . Эти пики, по-видимому, соответствуют диангидриду дихлорбифенилтетракарбоновой кислоты.

Известно, что ангидриды карбоновых кислот легко образуются при повышенных температурах [98]. Идентифицированные ангидриды ПХБК могут образовываться как в ходе реакции, так и при ГХ анализе в испарителе хроматографа. Следовательно, при прямом ГХ-МС анализе смеси ПХБК регистрируются ди- и тетракарбоновые кислоты на основе ПХБ. Для уточнения полученных данных была проведена этерификация карбонилированной смеси ПХБ в соответствии со схемой 2.16, а структуры синтезированных ПХБК уточнены на основе соответствующих сложных эфиров.

#### **2.2.9.2. Анализ этерифицированной смеси карбонилированных производных полихлорбифенилов**

Реакция этерификации карбонилированной смеси ПХБ проведена с использованием метанола, этанола и 2,2,2-трифторэтанола в присутствии серной кислоты. Во всех трех случаях при ГХ-МС анализе этерифицированной карбонилированной смеси на хроматограммах зарегистрировано множество пиков: непрореагировавшие три-, тетра- и пентахлорбифенилы и пики сложных эфиров ПХБК. Времена удерживания этиловых эфиров ПХБК больше, чем у метиловых эфиров, а 2,2,2-трифторметиловые эфиры ПХБК элюируются, наоборот, с меньшими временами удерживания, чем метиловые эфиры ПХБК (рис. 2.41–2.43).

Установлено, что в смеси присутствуют сложные эфиры ПХБК, содержащие одну сложноэфирную группировку и два, три, четыре, пять или шесть атомов хлора; две сложноэфирных группировки и один, два, три, четыре или пять атомов хлора; три сложноэфирных группировки и один, два или три атома хлора; четыре сложноэфирных группировки и ноль, один или два атома хлора; пять сложноэфирных группировок и ноль атомов хлора (табл. 2.58). Порядок элюирования сложных эфиров ПХБК одинаков и зависит от числа сложноэфирных группировок: сначала элюируются эфиры кислот с одной карбоксильной группой, затем с двумя и т. д.

В табл. 2.58 представлена количественная оценка содержания ПХБК в виде их сложных эфиров. Установлено, что в исследуемой смеси остаточное содержание ПХБ составляет 4 % от общей суммы пиков всех продуктов реакции карбоксилирования. В наибольшем количестве в смеси содержатся моноалкиловые эфиры полихлорбифенилмонокарбоновых кислот (около 50 %), 35 % составляют диалкиловые эфиры полихлорбифенилдикарбоновых кислот, около 12 % – триалкиловые эфиры полихлорбифенилтрикарбоновых кислот, 1 % – тетраалкиловые эфиры полихлорбифенилтетракарбоновых кислот. Также присутствует 0.1 % пентаалкилового эфира бифенилпентакарбоновой кислоты.

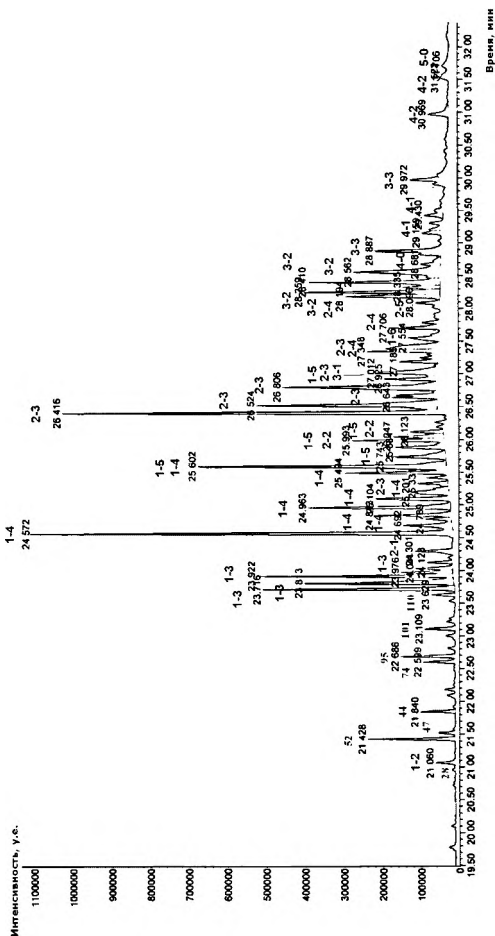








Рис. 2.43. Хроматограмма этерифицированных 2,2,2-трифторэтиловым спиртом смеси ПХБК\*

• Шифры продуктов указаны в табл. 2.58.

Таблица 2.58

Относительное содержание продуктов в этерифицированной карбонилированной смеси полихлорбифенилов (этерифицированные ПХБК)

Шифр продукта*	Структурная формула	R = CH <sub>3</sub>		R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		R = CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	
		молекулярный ион, m/z	содержание, %	молекулярный ион, m/z	содержание, %	молекулярный ион, m/z	содержание, %
1-2	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> COOR	280	0.82	294	0.85	348	0.80
1-3	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> COOR	314	12.64	328	12.46	382	12.57
1-4	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> COOR	348	27.60	362	27.88	416	27.33
1-5	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> COOR	382	6.08	396	6.14	450	5.97
1-6	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> COOR	416	1.85	430	1.79	484	1.83
2-1	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (COOR) <sub>2</sub>	304	0.34	332	0.31	440	0.34
2-2	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (COOR) <sub>2</sub>	338	5.21	366	5.22	474	5.11
2-3	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (COOR) <sub>2</sub>	372	19.34	400	19.56	508	19.64
2-4	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (COOR) <sub>2</sub>	406	9.68	434	9.53	542	9.77
2-5	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (COOR) <sub>2</sub>	440	0.20	468	0.25	576	0.22
3-1	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (COOR) <sub>3</sub>	362	580.73	404	0.87	566	0.84
3-2	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (COOR) <sub>3</sub>	396	7.33	438	6.92	600	7.26
3-3	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (COOR) <sub>3</sub>	430	3.12	472	3.16	634	3.29
4-0	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> (COOR) <sub>4</sub>	386	0.20	442	0.26	658	0.24
4-1	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl(COOR) <sub>4</sub>	420	0.45	476	0.43	692	0.45
4-2	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (COOR) <sub>4</sub>	454	0.26	510	0.24	726	0.25
5-0	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> (COOR) <sub>5</sub>	444	0.14	514	0.15	784	0.10

\* Первая цифра обозначает число сложноэфирных группировок, вторая – число атомов хлора.

### 2.2.9.3. Особенности масс-спектров сложных эфиров на основе карбонилированных производных полихлорбифенилов

**Метилловые эфиры ПХБК.** В масс-спектрах всех метиловых эфиров ПХБК присутствуют молекулярные ионы с интенсивностью 20–75 % (табл. 2.59, 2.60). Примеры масс-спектров приведены на рис. Б.136–Б.149 (прил. Б).

Для масс-спектров эфиров, имеющих одну  $\text{CH}_3\text{OCO}$ -группу (зарегистрировано 35 производных) характерны молекулярные ионы высокой интенсивности (60–75 %). Базовым является пик, образованный при отрыве  $\text{CH}_3\text{O}$ -группы. Подобный распад характерен для метиловых эфиров карбоновых кислот. Затем происходит последовательный отрыв  $\text{CO}$ -группы и атомов  $\text{Cl}$ .

В масс-спектрах диметиловых эфиров ПХБК (зарегистрировано 22 производных) присутствуют молекулярные ионы с интенсивностью 35–60 %. Базовым также является пик, образованный при отрыве одной  $\text{CH}_3\text{O}$ -группы. Дальнейший распад молекулярного иона происходит путем последовательного отрыва  $\text{CO}$ -группы, второй  $\text{CH}_3\text{O}$ -группы и второй  $\text{CO}$ -группы. Далее происходит последовательный отрыв всех атомов  $\text{Cl}$ .

В масс-спектрах триметиловых (зарегистрировано 12 производных) и тетраметиловых (зарегистрировано 5 производных) эфиров ПХБК интенсивность молекулярных ионов уменьшается с увеличением числа атомов хлора в молекуле ПХБК и составляет 20–62 %. Пик иона, образованного при отрыве одной  $\text{CH}_3\text{O}$ -группы, также является базовым. Распад молекулярного иона происходит аналогично, как в случае диметиловых эфиров: последовательный отрыв всех  $\text{CH}_3\text{OCO}$ -групп, затем – атомов  $\text{Cl}$ .

Для эфира, содержащего пять  $\text{CH}_3\text{OCO}$ -групп (зарегистрирован один пик), в масс-спектре присутствует молекулярный ион с  $m/z$  444 и интенсивностью 28 %. Базовым также является пик, образованный при отрыве одной  $\text{CH}_3\text{O}$ -группы. Фрагментация молекулярного иона происходит также путем последовательного отрыва всех пяти  $\text{CH}_3\text{OCO}$ -групп.



Таблица 2.60

## Данные масс-спектров три-, тетра- и пентаметиловых эфиров на основе ПХБК

Ион	m/z/интенсивность, %					
	$C_6H_5Cl-(COOCH_3)_3$	$C_6H_5Cl_2-(COOCH_3)_3$	$C_6H_5Cl_3-(COOCH_3)_3$	$C_6H_5Cl_4-(COOCH_3)_3$	$C_6H_5Cl_5-(COOCH_3)_3$	$C_6H_5Cl_6-(COOCH_3)_3$
M	362/62	396/30	430/23	454/20	488/17	522/14
M - CH <sub>3</sub> O	<b>331/100</b>	<b>365/100</b>	<b>399/100</b>	<b>423/100</b>	<b>457/100</b>	<b>491/100</b>
M - CH <sub>3</sub> O, CO	303/3	337/3	371/8	395/5	429/4	463/3
M - CH <sub>3</sub> O, CO, CH <sub>3</sub>	288/5	322/4	356/8	-	-	-
M - 2(CH <sub>3</sub> O), CO	272/6	306/3	340/5	364/3	398/2	432/1
M - 2(CH <sub>3</sub> OCO), CH <sub>3</sub>	230/5	264/5	298/4	-	322/8	-
M - 2(CH <sub>3</sub> OCO), CH <sub>3</sub> O	213/3	247/5	281/5	-	305/6	295/5
M - 3(CH <sub>3</sub> OCO)	185/8	219/7	253/4	-	277/3	-
M - 3(CH <sub>3</sub> OCO), Cl	150/13	184/8	218/8	-	-	-
M - 3(CH <sub>3</sub> OCO), 2Cl	-	149/8	183/18	-	-	-
M - 3(CH <sub>3</sub> OCO), 3Cl	-	-	148/4	-	-	-
M - 4(CH <sub>3</sub> OCO)	-	-	-	183/8	-	208/5
M - 4(CH <sub>3</sub> OCO), Cl	-	-	-	149/5	183/5	-
M - 4(CH <sub>3</sub> OCO), 2Cl	-	-	-	-	148/4	-
M - 5(CH <sub>3</sub> OCO)	-	-	-	-	-	149/6

**Этиловые эфиры ПХБК.** В масс-спектрах всех этиловых эфиров ПХБК присутствуют молекулярные ионы с интенсивностью 6–70 % (табл. 2.61, 2.62). Примеры масс-спектров приведены на рис. Б.150–Б.162 (прил. Б).

В масс-спектрах моноэтиловых эфиров ПХБК (зарегистрировано 34 производных) присутствуют молекулярные ионы средней интенсивности (40–50 %). Характерным пиком является пик иона, образованный при отрыве этилена  $[M - C_2H_4]^+$ , с интенсивностью 30–50 %. Максимальной интенсивностью обладает пик, образованный при отрыве  $C_2H_5O$ -группы. Дальнейший распад происходит путем последовательного отрыва  $CO$ -группы и атомов  $Cl$ .

В масс-спектрах эфиров ПХБК, содержащих две  $C_2H_5OCO$ -группы (зарегистрировано 21 соединение), интенсивность молекулярных ионов уменьшается с увеличением числа атомов хлора в молекуле эфира ПХБК и составляет 10–40 %. Также присутствуют пики ионов  $[M - C_2H_4]^+$  и  $[M - C_2H_5O]^+$ . В случае диэтилового эфира дихлорбифенилдикарбоновых кислот базовым пиком в масс-спектре является пик иона  $[M - C_2H_5O]^+$ , для диэтиловых эфиров три- и тетрахлорбифенилдикарбоновых кислот – пик иона  $[M - C_2H_5OCO]^+$ , для диэтилового эфира пентахлорбифенилдикарбоновой кислоты – пик иона  $[M - C_2H_5OCO - C_2H_4]^+$ . Далее во всех случаях происходит уход второй  $C_2H_5OCO$ -группы, и затем последовательно уходят атомы  $Cl$ .

В случае эфиров ПХБК, содержащих три (13 соединений), четыре (четыре соединения) или пять (одно соединение)  $C_2H_5OCO$ -групп, фрагментация молекулярного иона происходит аналогично распаду диэтиловых эфиров ПХБК. Сначала последовательно уходят все  $C_2H_5OCO$ -группы, затем атомы  $Cl$ . Базовым пиком в основном является пик, образованный при отрыве одной  $C_2H_5OCO$ -группы.

Таблица 2.61

## Данные масс-спектров моно- и диэтиловых эфиров на основе ПХБК

Ион	m/z / интенсивность, %									
	$C_{12}H_{21}Cl_2 - (COOC_2H_5)_2$	$C_{12}H_{21}Cl_2 - (COOC_2H_5)_2$	$C_{12}H_{21}Cl_2 - (COOC_2H_5)_2$	$C_{12}H_{21}Cl_2 - (COOC_2H_5)_2$	$C_{12}H_{21}Cl_2 - (COOC_2H_5)_2$	$C_{12}H_{21}Cl_2 - (COOC_2H_5)_2$	$C_{12}H_{21}Cl_2 - (COOC_2H_5)_2$	$C_{12}H_{21}Cl_2 - (COOC_2H_5)_2$	$C_{12}H_{21}Cl_2 - (COOC_2H_5)_2$	$C_{12}H_{21}Cl_2 - (COOC_2H_5)_2$
M	294/90	328/50	362/40	396/15	366/40	400/14	434/11	468/6		
M - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	266/20	300/52	336/27	368/10	338/12	372/5	406/2	440/20		
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	249/100	283/100	317/100	351/100	321/100	355/20	389/20	423/28		
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O, CO	221/5	254/2	-	323/40	293/30	327/100	361/100	395/70		
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O, CO, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-	-	-	-	299/5	-	367/100		
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O, CO, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	-	-	-	-	-	282/8	316/8	350/15		
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O, CO, Cl	186/73	220/65	254/45	288/35	-	-	-	-		
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O, CO, 2Cl	151/25	185/15	219/10	253/25	-	-	-	-		
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O, CO, 3Cl	-	150/30	184/25	218/15	-	-	-	-		
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O, CO, 4Cl	-	-	149/5	183/10	-	-	-	-		
M - 2(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO)	-	-	-	-	220/7	254/5	288/3	322/18		
M - 2(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO), Cl	-	-	-	-	-	220/10	253/6	287/8		
M - 2(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO), 2Cl	-	-	-	-	-	184/8	218/6	252/10		
M - 2(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO), 3Cl	-	-	-	-	-	149/3	-	-		

Таблица 2.62

Данные масс-спектров три-, тетра- и пентаэтиловых эфиров на основе ПХБК

Ион	m/z / интенсивность, %							
	$C_{12}H_{15}Cl-$ ( $COOC_2H_5$ ) <sub>1</sub>	$C_{12}H_{13}Cl_2-$ ( $COOC_2H_5$ ) <sub>1</sub>	$C_{12}H_{11}Cl_3-$ ( $COOC_2H_5$ ) <sub>1</sub>	$C_{12}H_9Cl_4-$ ( $COOC_2H_5$ ) <sub>1</sub>	$C_{12}H_7Cl_5-$ ( $COOC_2H_5$ ) <sub>1</sub>	$C_{12}H_5Cl_6-$ ( $COOC_2H_5$ ) <sub>1</sub>	$C_{12}H_3Cl_7-$ ( $COOC_2H_5$ ) <sub>1</sub>	$C_{12}H_1-$ ( $COOC_2H_5$ ) <sub>1</sub>
M	404/70	438/25	472/15	442/11	476/75	510/12	514/45	514/45
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	376/5	410/6	444/5	414/2	448/1	482/2	486/3	486/3
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	359/50	393/35	427/40	397/100	431/75	465/30	469/85	469/85
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O, CO	331/100	365/100	399/100	369/10	403/100	437/100	441/95	441/95
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O, CO, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	303/15	337/18	371/12	341/30	-	409/12	413/100	413/100
M - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O, CO, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	286/10	320/10	354/10	324/10	358/25	-	396/45	396/45
M - 2(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO)	-	292/8	326/7	296/5	330/12	364/23	368/15	368/15
M - 2(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO), C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	264/2	298/2	-	302/8	336/3	340/25	340/25
M - 2(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO), C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	-	247/4	281/12	251/10	285/12	319/2	323/10	323/10
M - 3(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO)	185/20	219/3	253/8	223/7	257/10	291/8	295/8	295/8
M - 3(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO), C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-	-	-	229/8	263/6	267/13	267/13
M - 3(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO), C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	-	-	-	-	212/6	246/6	250/8	250/8
M - 3(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO), Cl	-	184/10	218/10	218/10	-	-	-	-
M - 3(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO), 2Cl	-	149/16	183/10	183/8	-	-	-	-
M - 3(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO), 3Cl	-	-	148/2	148/5	-	-	-	-
M - 4(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO)	-	-	-	150/2	184/1	218/11	222/9	222/9



**2,2,2-Трифторэтиловые эфиры ПХБК.** В масс-спектрах всех 2,2,2-трифторэтиловых эфиров ПХБК присутствуют молекулярные ионы с интенсивностью 20–100 % (табл. 2.63–2.66). Примеры масс-спектров приведены на рис. Б.163–Б.174 (прил. Б).

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

В масс-спектрах 2,2,2-трифторэтиловых диэфиров ПХБК (зарегистрировано 22 производных) молекулярный ион имеет среднюю интенсивность (60–65 %), базовым же является пик, образованный при отрыве одной  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$ -группы. Далее происходит отрыв  $\text{CO}$ -группы и второй  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}$ -группы, а затем – атомов  $\text{Cl}$ .

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

Таблица 2.63

Данные масс-спектров моно-2,2,2-трифторэтиловых эфиров на основе ПХБК

Ион	m/z / интенсивность, %				
	$C_3H_5Cl_2^-$ ( $COOCH_2CF_3$ )	$C_3H_4Cl_2^-$ ( $COOCH_2CF_3$ )	$C_3H_3Cl_2^-$ ( $COOCH_2CF_3$ )	$C_3H_2Cl_2^-$ ( $COOCH_2CF_3$ )	$C_3HCl_2^-$ ( $COOCH_2CF_3$ )
M	348/100	382/100	416/100	450/100	484/100
M - F	329/5	363/4	397/3	431/3	-
M - CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	249/60	283/78	317/75	351/90	385/95
M - CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O, CO	-	255/8	-	-	-
M - CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O, CO, Cl	186/55	220/65	254/50	288/52	-
M - CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O, CO, 2Cl	151/12	185/11	-	253/12	287/25
M - CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O, CO, 3Cl	-	150/15	219/14	218/22	252/28
M - CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O, CO, 4Cl	-	-	149/6	183/8	-
M - CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O, CO, 5Cl	-	-	-	148/25	182/26
M - CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O, CO, 6Cl	-	-	-	-	147/9

Таблица 2.64

## Данные масс-спектров ди-2,2,2-трифторэтиловых эфиров на основе ПХБК

Ион	m/z / интенсивность, %				
	$C_{12}H_7Cl_1-$ ( $COOCH_2CF_2$ ) <sub>2</sub>	$C_{12}H_6Cl_2-$ ( $COOCH_2CF_2$ ) <sub>2</sub>	$C_{12}H_5Cl_3-$ ( $COOCH_2CF_2$ ) <sub>2</sub>	$C_{12}H_4Cl_4-$ ( $COOCH_2CF_2$ ) <sub>2</sub>	$C_{12}H_3Cl_5-$ ( $COOCH_2CF_2$ ) <sub>2</sub>
M	<b>440/100</b>	474/60	508/65	542/60	576/60
M - I <sup>-</sup>	421/12	455/3	489/4	525/2	-
M - CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	341/75	<b>375/100</b>	<b>409/100</b>	<b>443/100</b>	<b>479/100</b>
M - CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O, CO	-	347/2	-	-	449/23
M - 2(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O)	242/10	-	-	-	-
M - 2(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O), CO	214/12	248/5	282/7	316/7	-
M - 2(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO)	186/30	220/6	254/30	288/23	322/8
M - 2(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO), Cl	151/25	185/9	219/10	153/21	287/23
M - 2(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO), 2Cl	-	150/10	-	218/20	252/27
M - 2(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO), 3Cl	-	-	149/6	183/10	-
M - 2(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO), 4Cl	-	-	-	148/9	182/8

Таблица 2.65

Данные масс-спектров три-2,2,2-трифторэтиловых эфиров на основе ПХБК

Ион	m/z / интенсивность, %		
	$C_3H_6Cl-(COOCH_2CF_3)_4$	$C_3H_5Cl_2-(COOCH_2CF_3)_4$	$C_3H_4Cl_3-(COOCH_2CF_3)_4$
M	566/20	600/40	634/45
M - F	547/3	581/5	615/10
M - CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	<b>467/100</b>	<b>501/100</b>	<b>535/100</b>
M - CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O, CO	439/2	-	507/8
M - 2(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O), CO	-	374/4	-
M - 2(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO), CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	-	247/7	281/4
M - 3(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO)	185/28	219/4	253/12
M - 3(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO), Cl	150/12	184/5	218/45
M - 3(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO), 2Cl	-	149/6	183/6
M - 3(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCO), 3Cl	-	-	148/10

Таблица 2.66

## Данные масс-спектров тетра- и пента-2,2,2-трифторэтиловых эфиров на основе ПХБК

Ион	m/z / интенсивность, %			
	$C_{12}H_6-(COOCH_2CF_3)_4$	$C_{10}H_4Cl-(COOCH_2CF_3)_4$	$C_{12}H_5Cl-(COOCH_2CF_3)_4$	$C_{12}H_5-(COOCH_2CF_3)_4$
M	658/20	692/5	726/38	784/2
M - $CF_3CH_2O$	559/100	593/100	627/100	685/100
M - $CF_3CH_2O, CO$	531/2	565/3	-	431/1
M - $2(CF_3CH_2OCO), CF_3CH_2O$	305/30	-	373/5	-
M - $3(CF_3CH_2OCO), CF_3CH_2O$	178/4	-	246/4	-
M - $4(CF_3CH_2OCO)$	150/8	184/20	-	276/10
M - $4(CF_3CH_2OCO), Cl$	-	149/23	183/6	-
M - $4(CF_3CH_2OCO), 2Cl$	-	-	148/6	-

\* \* \*

По результатам представленных нами исследований можно заключить, что взаимодействия конгенов ПХБ в реакциях по  $S_N$  механизму осуществляются по типу *жесткая кислота – жесткое основание*. Химическая жесткость конгенов ( $\eta$ ) повышается 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 ( $\Delta E$ ) между граничными орбиталями (НСМО и ВЗМО). Определяющим дескриптором для оценки направления первичной *ipso*-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 связи C–Cl, 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 конгенов ПХБ в реакциях по  $S_N$  механизму, не 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. Формирование гидроксипроизводных в результирующих смесях продуктов происходит позже, чем образование алкоксипроизводных. При повышении температуры процессов и снижении основности спиртов гидроксипроизводные ПХБ становятся преимущественными продуктами. Следовательно, гидроксипроизводные являются термодинамически контролируемые, а продукты прямого нуклеофильного обмена образуются в условиях кинетического контроля.

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 стадии предподготовки техногенных ПХБ к микробиологической деструкции.

### 2.3. 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 [99–102]. Однако эти работы представлены патентами на изобретения, и проблемы реакционной способности индивидуальных конгенов ПХБ в них не обсуждаются.

Такой традиционный для ароматических соединений процесс, как электрофильное галогенирование, в случае ПХБ является неактуальным, поскольку именно атомы хлора в конгенерах и их расположение в ароматических циклах способствуют известной токсичности ПХБ. Единственным обоснованным практическим приложением дополнительного галогенирования ПХБ является перхлорирование конгенов с целью получения декахлорбифенила (ПХБ 209) для достоверной количественной оценки содержания ПХБ, находящихся в природных матрицах. Как правило, для перхлорирования ПХБ применяют хлорирующий агент  $SbCl_5$ , а продукты хлорирования определяют методом ГХ с ЭЗД [4; 103–106].

Распространенный для ароматических соединений процесс нитрования, протекающий по механизму  $S_E$ , для конгенов ПХБ ранее не изучался.

#### 2.3.1. Нитрование полихлорбифенилов

Среди нитропроизводных группы бифенила известны как моно- [46; 107], так и динитробифенил [108]. Мононитропроизводные бифенила обычно получают не прямым нитрованием бифенила, а косвенными методами из моноподерных производных [107]. Известен также

метод получения 4-нитробифенила (выход 84 %), синтезированного при обработке бифенила смесью нитрита натрия и кислоты брутто-формулы  $\text{CH}_{0.35}\text{O}_{0.35}\text{S}_{0.14}$  при комнатной температуре [109]. Обработка бифенила стандартной нитрующей смесью, состоящей из азотной и серной кислот, приводит к получению 4,4'-динитробифенила [108] и побочного продукта – 3,5,4'-тринитро-4-гидробифенила [110]. Соединения более глубокого нитрования бифенила в результирующих продуктах не обнаружены.

В работе [111] исследовано нитрование индивидуальных конгенов и технических смесей ПХБ (схема 2.17). Во всех случаях нитрование сопровождается 100 %-й конверсией исходных соединений, а выходы нитропроизводных ПХБ являются количественными.

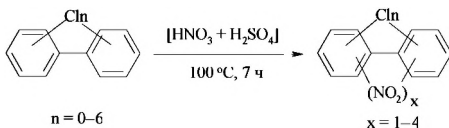


Схема 2.17. Нитрование индивидуальных конгенов и технических смесей ПХБ

Методом ГХ-МС установлено, что при нитровании бифенила в условиях реакции основными продуктами являются тринитробифенил (один изомер) и тетранитропроизводные (четыре изомера), соотношение площадей пиков которых составляет 4.17 и 95.83 % соответственно (схема 2.17, рис. 2.44, табл. 2.67). 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 [108; 110].

Введение одного атома хлора в структуру бифенила существенным образом влияет на процесс нитрования монохлорированных конгенов. Так, синтезированный ранее ПХБ 2 (3-хлорбифенил) (схема 2.1, табл. 2.1) в процессе нитрования образует преимущественно тринитрохлорбифенилы (восемь изомеров), и в меньшем количестве – тетранитрохлорбифенилы (два изомера) (схема 2.17, табл. 2.67). На рис. 2.45 представлены хроматограммы исходного ПХБ 2 (А) и продуктов его нитрования (Б).



Таблица 2.67

**Относительная оценка содержания продуктов нитрования бифенила, конгенеров  
и технических смесей полихлорбифенилов**

Шифр продукта*	Структура	Содержание, % (число изомеров)							смесь «Трихлорби- фенил»	смесь «Совол»
		C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> Cl (ПХБ 2)	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub>		C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub>		C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> (ПХБ 50, ПХБ 69, ПХБ 75)			
			ПХБ 15, ПХБ 8, ПХБ 13	ПХБ 12	ПХБ 30	ПХБ 29				
0-3	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	4.2 (1)	-	-	-	-	-	-	-	
0-4	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	95.8 (4)	-	-	-	-	-	-	-	
1-3	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	79.9 (8)	-	-	-	-	-	-	-	
1-4	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	20.1 (2)	-	-	-	-	-	-	-	
2-2	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-	90.0 (9)	19.9 (4)	-	-	-	5.9 (5)	-	
2-3	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-	10.0 (4)	80.1 (5)	-	-	-	4.7 (5)	-	
3-1	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>1</sub> NO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	0.3 (1)	-	
3-2	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	-	-	98.8 (3)	77.5 (6)	56.4 (17)	-	
3-3	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-	-	-	1.2 (3)	22.5 (3)	-	3.3 (4)	-	
4-1	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>1</sub> NO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	1.7 (3)	-	
4-2	C <sub>12</sub> H <sub>1</sub> Cl <sub>1</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	21.4 (15)	15.8 (5)	
4-3	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>1</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	2.4 (4)	-	-	
5-1	C <sub>12</sub> H <sub>1</sub> Cl <sub>1</sub> NO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	0.7 (2)	9.1 (6)	
5-2	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	0.5 (5)	54.3 (14)	
6-1	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	0.05 (1)	11.6 (9)	
6-2	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	0.02 (1)	6.7 (5)	

\* Первая цифра обозначает число атомов хлора, вторая – число нитрогрупп.

Влияние стерических факторов проявляется и в случае дихлорбифенилов в зависимости от положения атомов хлора в ароматических циклах. В случае нахождения атомов хлора в разных циклах бифенильной структуры продуктами нитрования смеси дихлорбифенилов ПХБ 8, ПХБ 13, ПХБ 15 (2,4'-, 3,4'- и 4,4'-дихлорбифенил) (табл. 2.1) преимущественно являются динитродихлорбифенилы (табл. 2.67), а в случае нитрования ПХБ 12 (3,4-дихлорбифенила), в котором оба атома хлора расположены в одном ароматическом цикле, преобладающими продуктами являются тринитродихлорбифенилы (пять изомеров) (табл. 2.67). Тетранитродихлорпроизводные в обоих случаях не обнаружены. На рис. 2.46, 2.47 представлены хроматограммы исходной смеси дихлорбифенилов ПХБ 8, ПХБ 13 и ПХБ 15, индивидуального ПХБ 12 и продуктов их нитрования.

При расположении атомов хлора в одном из ароматических циклов 2,4,5-трихлорбифенила (ПХБ 29) и 2,4,6-трихлорбифенила (ПХБ 30) в обоих случаях преобладающими продуктами их нитрования в аналогичных условиях являются динитротрихлорбифенилы (схема 2.17, табл. 2.67).

При нитровании смеси тетрахлорбифенилов ПХБ 50, ПХБ 69, ПХБ 75 (табл. 2.1), которые имеют три атома хлора в одном цикле и один атом хлора в другом, также зафиксировано образование динитропроизводных (табл. 2.67). На рис. 2.48–2.50 представлены хроматограммы индивидуальных ПХБ 29 и ПХБ 30, смеси ПХБ 50, ПХБ 69 и ПХБ 75 и продуктов их нитрования.

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 смеси «Трихлорбифенил» в аналогичных условиях также установлена полная конверсия исходного продукта (схема 2.17, табл. 2.67). По результатам ГХ-МС из дихлорбифенилов образуются ди- и тринитропроизводные, из трихлорбифенилов – моно-, ди- и тринитропроизводные, из тетра- и пентахлорбифенилов – моно- и динитропроизводные. При этом в максимальной степени в смеси продуктов содержатся динитропроизводные ПХБ, суммарная площадь пиков таких производных составляет более 84 %, суммарная площадь пиков мононитропроизводных – около 3 %, тринитропроизводных – 8 % от общей площади всех продуктов реакции.

Зарегистрированный результат нитрования смеси «Трихлорбифенил» соответствует тем закономерностям, которые обнаружены и описаны выше при исследовании нитропроизводных на основе

индивидуальных конгенов ди-, три- и тетрахлорбифенилов. На рис. 2.51 представлены хроматограммы смеси «Трихлорбифенил» и продуктов ее нитрования.

При нитровании смеси «Совол» конверсия также является исчерпывающей (рис. 2.52). По результатам ГХ-МС анализа продуктов нитрования смеси «Совол» установлено, что тетрахлорбифенилы дают только динитропроизводные, пента- и гексахлорбифенилы преобразуются в моно- и динитропроизводные (табл. 2.67). При этом установлено, что с увеличением степени хлорирования ПХБ уменьшается доля динитропроизводных и возрастает доля мононитропроизводных ПХБ. Тринитропроизводные не зарегистрированы.

На первый взгляд, выводы по результатам реакции нитрования смеси «Совол» очень просты. Предположим, что решающим фактором, влияющим на итог всего процесса, является стерический фактор, с помощью которого легко можно объяснить направление атаки катиона нитрония ( $\text{NO}_2^+$ ) 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 [112], и атака электрофила предпочтительно будет осуществляться по атому углерода с наибольшим отрицательным значением  $q$ .

Однако, согласно расчетным данным (алгоритм расчета представлен в разд. 2.2.1), среди конгенов смеси «Совол» 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) (табл. 2.68). 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  $\phi$  для конгенов смеси «Совол» далеки от 0 °C (табл. 2.68), 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  $\phi$ , но в реакции нитрования они подвергаются исчерпывающей конверсии.

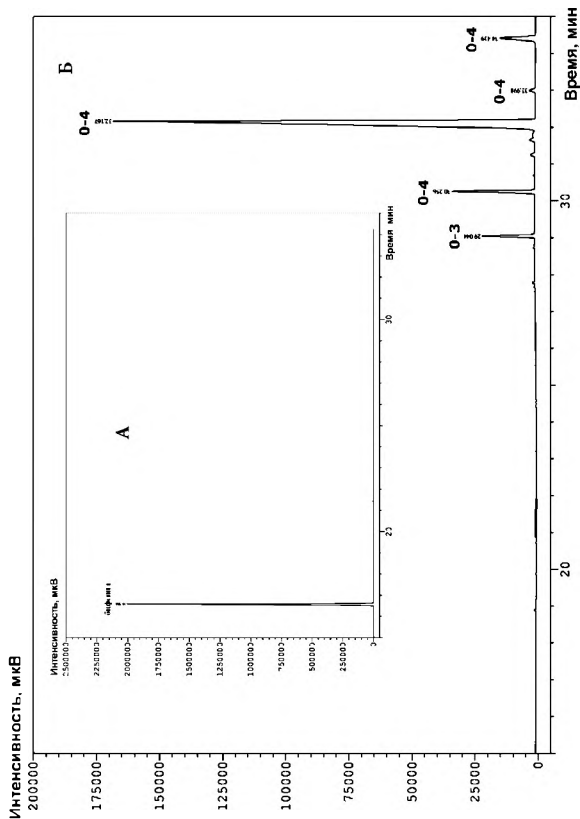


Рис. 2.44. Хроматограммы (А) бифенила и (Б) нитропроизводных\*

\* Шифры соединений указаны в соответствии с табл. 2.67

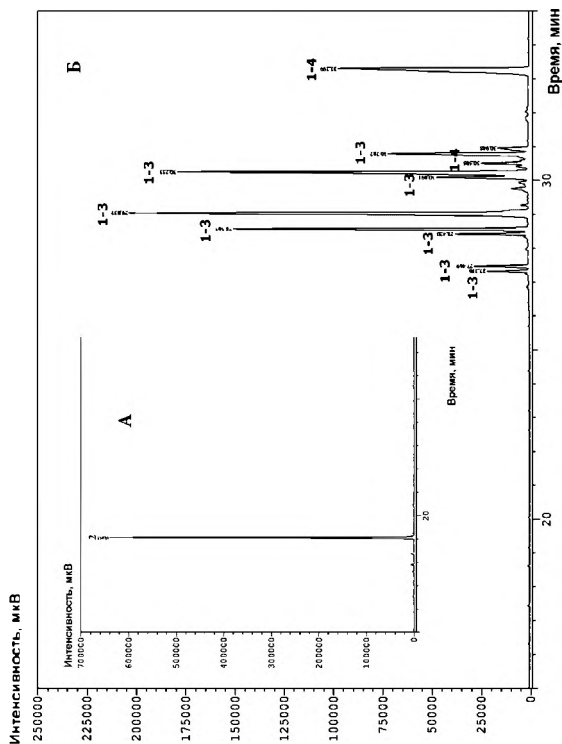


Рис. 2.45. Хромотограммы (А) ПХБ 2 и (Б) нитропроизводных на основе ПХБ 2:

Шифры соединений указаны в соответствии с табл. 2.67

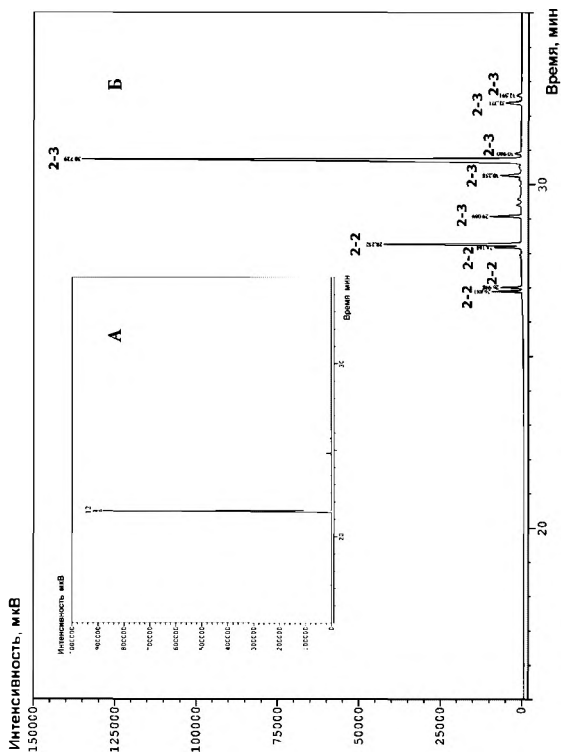


Рис. 2.46. Хромограммы (А) IXБ 12 и (Б) нитропроизводных на основе IXБ 12\*

Шифры соединений указаны в соответствии с табл. 2.67

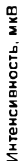


Рис. 2.47. Хроматограммы (А) смеси ПХБ 8, ПХБ 13 и ПХБ 15 и (Б) нитропроизводных на основе смеси ПХБ 8, ПХБ 13 и ПХБ 15.

\* Шифры соединений указаны в соответствии с табл. 2.67

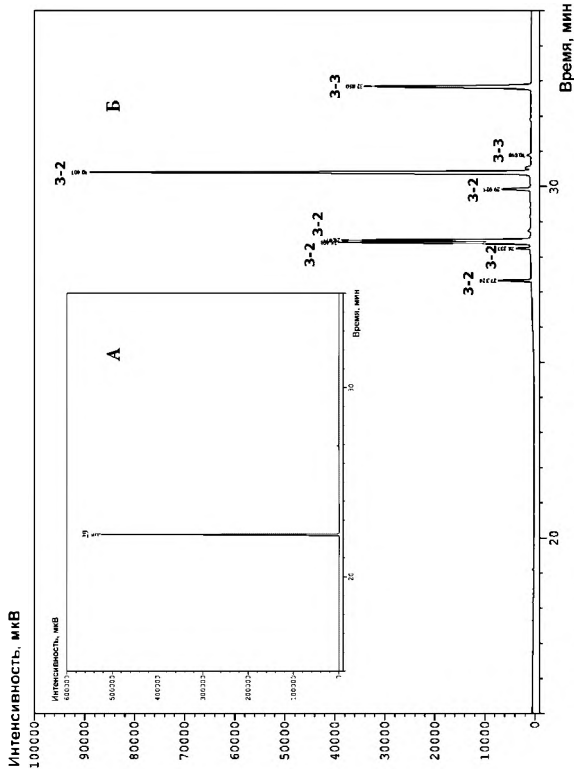


Рис. 2.48. Хроматограммы (А) ПХБ 29 и (Б) нитропроизводных на основе ПХБ 29\*

Шифры соединений указаны в соответствии с табл. 2.67



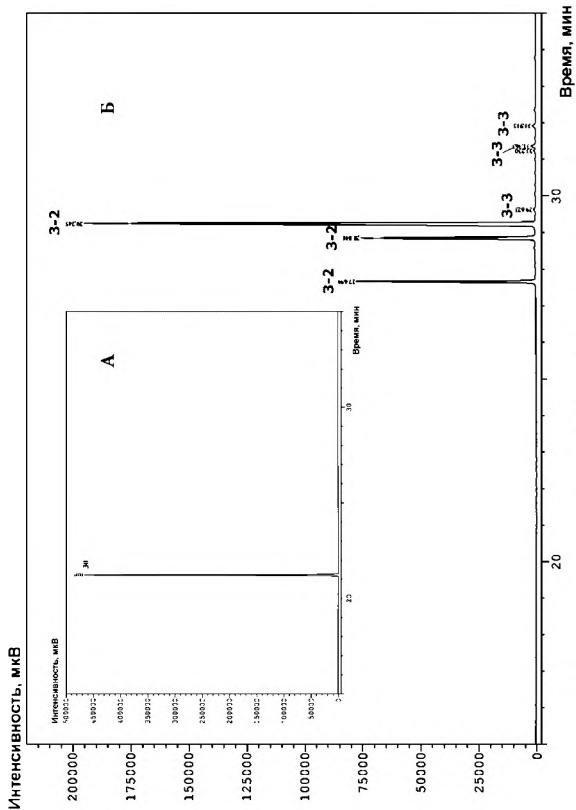


Рис. 2.49. Хроматограммы (А) ПХБ 30 и (Б) нитропроизводных на основе ПХБ 30\*

Шифры соединений указаны в соответствии с табл. 2.67

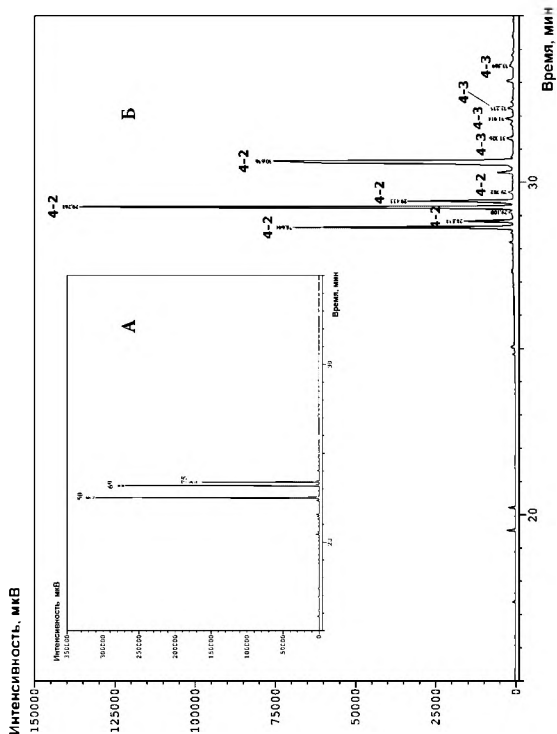


Рис. 2.50. Хроматограммы (А) смеси ПХБ 50, ПХБ 69 и ПХБ 75 и (Б) нитропроизводных на основе смеси ПХБ 50, ПХБ 69 и ПХБ 75\*

Шифры соединений указаны в соответствии с табл. 2.67

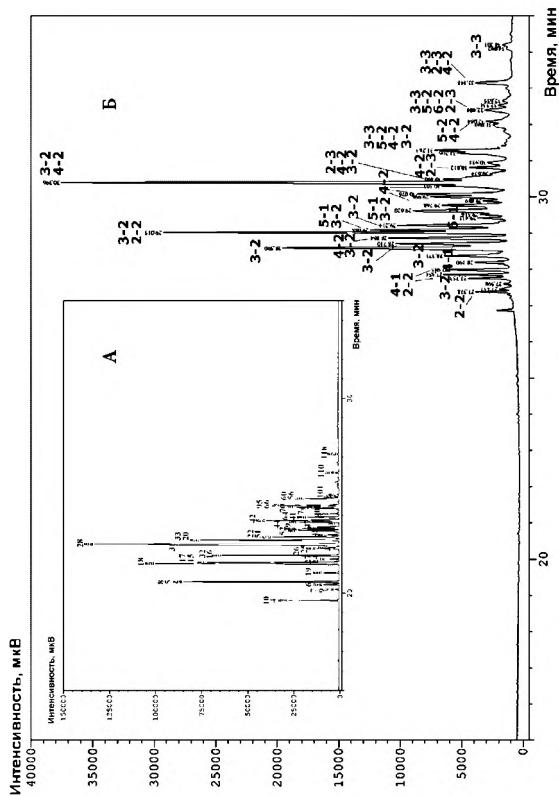


Рис. 2.51. Хроматограммы (А) смеси «Трихлорбифенил» (номера конгенеров ПХБ указаны согласно ИЮПАК) и (Б) нитропроизводных на основе конгенеров смеси «Трихлорбифенил»\*

\* Шифры соединений указаны в соответствии с табл. 2.67

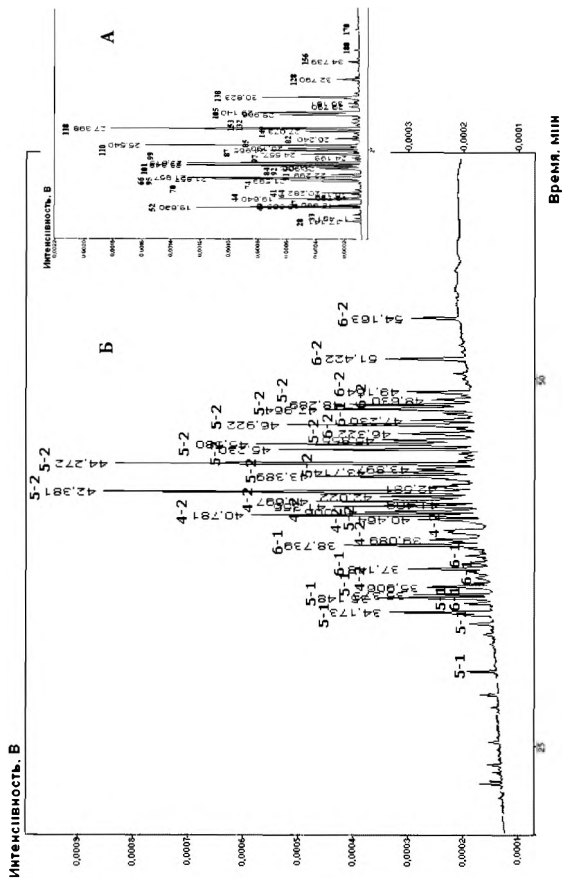


Рис. 2.52. Хроматограммы (А) смеси «Совол» (номера конгенов ПХБ – согласно ИЮПАК) и (Б) пиротропизованных на основе конгенов смеси «Совол».

\* Шифры соединений указаны в соответствии с табл. 2.67

Если принять за основу теорию Пирсона и обосновать реакцию нитрования по принципу *жесткая кислота* ( $\text{NO}_2^+$ ) – *жесткое основание* (ПХБ), тогда остается в стороне факт о том, что тетрахлорированные бифенилы в реакции нитрования не образуют мононитропроизводных, хотя некоторые из них имеют значения  $\eta$ , сопоставимые со значениями  $\eta$  для некоторых пента- и гексахлорбифенилов из смеси «Совол». Переквалифицировать реакцию нитрования конгенов ПХБ во взаимодействие по принципу *мягкая кислота* ( $\text{NO}_2^+$ ) – *мягкое основание* (ПХБ) тоже было бы неверным, поскольку  $\text{NO}_2^+$  не является мягкой кислотой.

Учитывая, что лимитирующей стадией в реакциях по механизму  $S_E$  для ароматических соединений является образование соответствующих  $\sigma$ -комплексов [113–115], наиболее правильным было бы рассчитать параметры для них ( $E_{\text{взмо}}^+$ ,  $E_{\text{НСМО}}^+$ , индексы Фукуи, энергию образования и распада,  $\phi$ ,  $q$  и др.). С другой стороны, нужно предвидеть, что такие квантово-химические расчеты будут очень сложными, с большими затратами машинного времени, поскольку ПХБ содержат два ароматических ядра, и необходимо учитывать образование  $\sigma$ -комплексов по обоим ароматическим циклам.

На сегодняшний момент опубликовано немало исследований, посвященных квантово-химическим расчетам моноядерных ароматических галогенсодержащих нитропроизводных [112; 116–118]. Эти данные практически невозможно адаптировать к конгенам ПХБ, 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 [119]. 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 конгенов ПХБ в процессах, протекающих по механизму  $S_E$ .

Можно заключить, что достоверные дескрипторы для оценки реакционной способности конгенов 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 2.68

Значения  $q$  на атомах углерода, не связанных с атомами хлора, и  $\phi$  для конгенов ПХБ смеси «Совол»

Номер конгенера	Величина $q, e$										$\varphi$ / лит. данные [18], °
	2	3	4	5	6	2'	3'	4'	5'	6'	
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
ПХБ 60	-	-	-	0.012	-0.009	-0.007	0.004	-	0.003	-0.018	58.7 / 59.3

Продолжение табл. 2.68

Номер конгелера	Величина $\varphi, \epsilon$										$\varphi$ / лит. дан- ные [18], °
	2	3	4	5	6	2'	3'	4'	5'	6'	
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

## Група 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	-	0.020	89.5 / 91.0
ПХБ 110	-	-	0.015	0.010	-	0.015	-	0.009	- 0.005	88.4 / 89.5

## Црпунна 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

### Група III

11X582	-	-	0.014	-0.002	-	0.010	-0.011	92.4/86.5
--------	---	---	-------	--------	---	-------	--------	-----------

Окончание табл. 2.68

Номер конденсера	Величина $\alpha, \epsilon$										$\varphi$ / лит. данные [18], °
	2	3	4	5	6	2'	3'	4'	5'	6'	
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
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
<i>Гексахлорбифенилы</i>											
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



### 2.3.2. Особенности масс-спектров нитропроизводных полихлорбифенилов

На рис. Б.175–Б.203 (прил. Б) представлены масс-спектры нитропроизводных ПХБ.

**Мононитропроизводные ПХБ.** Масс-спектры мононитропроизводных зарегистрированы для соединений, полученных при нитровании три-, тетра-, пента- и гексахлорбифенилов, входящих в состав смесей «Трихлорбифенил» и «Совол». Они отвечают двум типам фрагментации (рис. Б.175–Б.180, табл. 2.69).

Для одного типа спектров характерно наличие высокоинтенсивного молекулярного иона, чаще всего базового, и интенсивных характеристических ионов  $[M - NO_2 - Cl]^+$ ,  $[M - NO_2 - 2Cl]^+$ . Наряду с этим, в спектрах регистрируются менее интенсивные ионы  $[M - NO]^+$ ,  $[M - NO - CO]^+$ ,  $[M - NO - CO - 2Cl]^+$ . Подобный распад характерен для ароматических нитросоединений [120].

В спектрах другого типа фрагментации мононитропроизводных молекулярные ионы имеют относительную интенсивность около 10 %, а базовыми являются пики иона  $[M - Cl]^+$ . Характеристическими являются пики ионов  $[M - Cl - NO]^+$ ,  $[M - Cl - CO]^+$ .

**Динитропроизводные ПХБ.** Масс-спектры динитропроизводных зарегистрированы для соединений, полученных при нитровании ди-, три-, тетра-, пента- и гексахлорбифенилов. Исходные для нитрования конгенеры использованы как в индивидуальном виде, так и в составах смесей «Трихлорбифенил» и «Совол» (рис. Б.181–Б.190, табл. 2.70).

При изучении масс-спектров динитропроизводных из смеси дихлорбифенилов ПХБ 8, ПХБ 13 и ПХБ 15 было установлено, что распад молекулярного иона проходит по трем направлениям. В первом случае пик молекулярного иона отсутствует, и базовым является пик иона  $[M - NO_2]^+$ , во втором – пик молекулярного иона имеет максимальную интенсивность, характеристическими являются пики ионов  $[M - NO]^+$ ,  $[M - NO - CO]^+$ ,  $[M - NO_2]^+$ . В этих случаях фрагментация молекулярного иона проходит путем последовательного отрыва нитрогрупп, а затем атомов Cl. По третьему направлению фрагментации динитропроизводных пик молекулярного иона регистрируется с интенсивностью 5 %, а базовым является пик иона  $[M - Cl]^+$ . Далее регистрируются пики ионов  $[M - Cl - NO]^+$ ,  $[M - Cl - NO_2 - CO]^+$  и  $[M - Cl - 2NO_2 - Cl]^+$ .

При изучении масс-спектров динитропроизводных на основе ПХБ 12 было установлено, что распад молекулярного иона проходит двумя способами. В одном случае пик молекулярного иона отсутствует,

и базовым является пик иона  $[M - NO_2]$ . Согласно второму направлению фрагментации этих динитропроизводных пик молекулярного иона является базовым, а характеристичным является пик иона  $[M - 2NO_2 - 2Cl]$ .

При изучении масс-спектров динитропроизводных три-, тетра-, пента- и гексахлорбифенилов было 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  $[M - Cl]$ . Согласно второму направлению фрагментации пик молекулярного иона имеет максимальную интенсивность, и распад происходит путём отрыва  $[M - O]$ ,  $[M - NO]$  и  $[M - NO_2]$ .

**Тринитропроизводные ПХБ.** Масс-спектры тринитропроизводных зарегистрированы для соединений, полученных при нитровании бифенила и моно-, ди-, три- и тетрахлорбифенилов. Исходные для нитрования конгенеры использованы как в индивидуальном виде, так и в составе смеси «Трихлорбифенил» (рис. Б.191–Б.199, табл. 2.71).

В масс-спектре тринитропроизводного бифенила регистрируется пик молекулярного иона с  $m/z$  289 и относительной интенсивностью 18 %. Фрагментация молекулярного иона происходит путем последовательного отрыва нитрогрупп, при этом регистрируются пики ионов  $[M - OH]$ ,  $[M - NO]$ ,  $[M - NO_2]$ ,  $[M - 2NO_2]$  и т. д. Базовым пиком является пик иона  $[M - 3NO_2]$ .

Зарегистрированные масс-спектры тринитропроизводных на основе 3-хлорбифенила (ПХБ 2) 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 случае распада пик молекулярного иона регистрируется с интенсивностью 20–30 %, а базовым может быть пик  $[M - NO_2]$  или пик  $[M - 2NO_2 - CO]$ .

Масс-спектры тринитродихлорбифенилов, полученных из ПХБ 12, также соответствуют двум типам распада: пик молекулярного иона отсутствует, и базовым является пик  $[M - NO_2]$ , или имеется пик молекулярного иона максимальной интенсивности.

Масс-спектры тринитропроизводных, полученных из ПХБ 8, ПХБ 13 и ПХБ 15, соответствуют трем видам фрагментации: пик молекулярного иона отсутствует, и базовым является пик иона  $[M - NO_2]$ ; присутствует пик молекулярного иона максимальной интенсивности; пик молекулярного иона регистрируется с интенсивностью 1–2 %, а базовым является пик иона  $[M - Cl]$ .

При изучении масс-спектров тринитротрихлор- и -тетрахлор-бифенилов установлено, что распад их молекулярных ионов соответствует двум видам фрагментации. По первому виду фрагментации в масс-спектре регистрируется пик молекулярного иона с интенсивностью 1–2 %, а базовый пик соответствует иону  $[M - Cl]$ . Во втором случае пик молекулярного иона имеет максимальную интенсивность, и распад происходит путём отрыва  $[M - O]$ ,  $[M - NO]$  и  $[M - NO_2]$ .

**Тетранитропроизводные ПХБ.** Масс-спектры тетранитропроизводных зарегистрированы для соединений, полученных при нитровании бифенила и 3-хлорбифенила (ПХБ 2) (рис. Б.200–Б.203, табл. 2.72).

Для масс-спектров тетранитропроизводных бифенила установлено два направления фрагментации молекулярных ионов. В первом случае пик молекулярного иона регистрируется с интенсивностью 70 %, базовым является пик иона  $[M - 2NO_2 - CO]$ , во втором – максимальной интенсивностью обладает пик иона с  $m/z$  288, соответствующий  $[M - NO_2]$ , а интенсивность пика молекулярного иона составляет около 1 %. Но в обоих случаях распад молекулярного иона происходит путем последовательного отрыва всех нитрогрупп, регистрируются пики ионов  $[M - OH]$ ,  $[M - NO]$ ,  $[M - NO_2]$ ,  $[M - 2NO_2]$  и т. д. с разной относительной интенсивностью.

Масс-спектры тетранитропроизводных на основе ПХБ 2 также регистрируются с двумя типами распада. В первом случае пик молекулярного иона регистрируется с интенсивностью до 10 %, базовым является пик иона  $[M - NO_2]$ . По второму типу фрагментации пик молекулярного иона регистрируется с интенсивностью 40 %, базовым является пик иона  $[M - 2NO_2 - CO]$ .

Таким образом, масс-спектры нитропроизводных ПХБ содержат большой набор фрагментов, отвечающих трем типам распада: базовым может быть пик молекулярного иона или пик иона  $[M - NO_2]$  либо базовым является пик иона  $[M - Cl]$ .

Таблица 2.69

**Данные масс-спектров мононитропроизводных ПХБ**

Ион	m/z / интенсивность, %					
	$C_{12}H_9Cl_4NO_2$		$C_{12}H_7Cl_5NO_2$		$C_{12}H_5Cl_6NO_2$	
M	335/7	<b>335/100</b>	369/8	<b>369/100</b>	403/10	<b>403/100</b>
M - Cl	<b>300/100</b>	-	<b>334/100</b>	-	<b>368/100</b>	-
M - NO	-	305/5	-	339/15	-	373/5
M - NO, CO	-	277/16	-	311/45	-	345/35
M - Cl, CO	272/78	-	306/45	-	340/45	-
M - Cl, NO	270/66	-	304/20	-	338/20	338/18
M - Cl, NO <sub>2</sub>	-	254/90	288/48	288/75	322/35	322/95
M - 2Cl, CO	237/34	-	271/30	-	305/25	-
M - 2Cl, NO <sub>2</sub>	219/4	219/15	253/23	253/20	287/15	287/15
M - 2Cl, 2CO	209/56	209/6	-	-	277/20	-
M - 2Cl, NO, CO	207/50	207/12	241/25	241/12	-	275/12
M - 3Cl, NO <sub>2</sub>	184/16	184/30	218/40	218/45	252/40	252/45
M - 3Cl, 2CO	174/33	-	-	-	-	-
M - 4Cl, NO <sub>2</sub>	149/11	149/6	183/15	183/10	217/3	217/11

Таблица 2.70

## Данные масс-спектров динитропроизводных ПХБ

Ион	m/z / интенсивность, %									
	$C_6H_4Cl_2(NO_2)_2$		$C_6H_3Cl_3(NO_2)_2$		$C_6H_2Cl_4(NO_2)_2$		$C_6HCl_5(NO_2)_2$		$C_{12}H_2Cl_4(NO_2)_2$	
M	312/2	312/100	312/1	346/2	346/100	380/-	380/100	414/-	414/100	448/100
M - Cl	277/100	-	-	311/100	-	345/100	-	379/100	-	-
M - NO <sub>2</sub>	-	266/3	266/100	-	300/9	-	-	-	-	-
M - Cl, NO	247/7	247/1	-	281/13	281/3	315/10	-	349/25	-	383/30
M - Cl, NO <sub>2</sub>	-	231/6	231/3	265/7	265/3	-	-	333/30	-	-
M - 2Cl, NO, CO	184/8	184/13	184/3	-	-	-	-	-	-	-
M - NO	-	282/6	282/2	316/3	316/34	-	350/20	-	384/10	418/40
M - NO, CO	-	254/12	-	-	288/23	-	322/38	-	356/40	390/57
M - NO <sub>2</sub> , NO	236/3	236/2	236/72	-	270/5	-	-	-	-	-
M - 2(NO <sub>2</sub> )	220/7	220/30	220/2	254/8	254/37	288/7	288/25	322/15	322/20	356/30
M - Cl, NO <sub>2</sub> , CO	203/52	203/2	203/26	237/32	237/12	271/30	-	305/25	305/15	-
M - 2(NO <sub>2</sub> ), Cl	185/10	185/19	185/4	219/7	219/21	253/10	253/35	287/11	287/38	321/40
M - Cl, NO <sub>2</sub> , CO, NO	173/24	173/20	173/50	207/24	207/38	241/20	241/35	275/25	275/40	309/50
M - Cl, NO <sub>2</sub> , CO, Cl	-	-	-	202/13	-	-	-	270/30	-	-
M - 2(NO <sub>2</sub> ), 2Cl	150/33	150/45	150/19	184/40	184/77	218/40	218/80	252/50	252/70	286/72
M - Cl, NO <sub>2</sub> , CO, Cl, CO	140/25	-	140/20	174/35	174/14	208/20	-	242/50	-	-
M - Cl, NO <sub>2</sub> , CO, NO, Cl	138/11	138/5	138/29	-	-	-	206/20	-	240/15	274/10
M - 2(NO <sub>2</sub> ), 3Cl	-	-	-	149/17	149/19	183/15	183/25	217/18	217/20	251/20
M - Cl, NO <sub>2</sub> , CO, NO, 2Cl	-	-	-	137/20	137/9	171/18	171/18	205/30	205/18	239/20
M - 2(NO <sub>2</sub> ), 4Cl	-	-	-	-	-	-	-	182/20	182/20	216/35

Таблица 2.71

Данные масс-спектров тринитропроизводных бифенила и ПХБ

Ион	m/z / интенсивность, %									
	$C_{12}H_7(NO_2)_4$	$C_{12}H_6Cl(NO_2)_4$	$C_{12}H_5Cl_2(NO_2)_4$	$C_{12}H_4Cl_3(NO_2)_4$	$C_{12}H_3Cl_4(NO_2)_4$	$C_{12}H_2Cl_5(NO_2)_4$	$C_{12}HCl_6(NO_2)_4$	$C_{12}H_0Cl_7(NO_2)_4$	$C_{12}H_7(NO_2)_4$	$C_{12}H_6Cl(NO_2)_4$
M	289/18	323/20	357/1	357/100	357/1	391/5	391/100	425/-	425/100	425/100
M - OH	272/27	306/8	-	-	-	-	-	-	-	-
M - Cl	-	-	322/100	322/8	-	356/100	-	390/100	-	-
M - NO <sub>2</sub>	243/16	277/100	-	311/7	311/100	-	345/8	-	-	-
M - Cl, CO	-	260/5	294/2	294/3	-	-	-	-	362/5	-
M - Cl, NO	-	-	292/8	-	-	326/7	-	360/6	360/8	-
M - NO <sub>2</sub> , CO	215/41	-	-	283/12	283/3	-	317/2	-	351/9	-
M - NO <sub>2</sub> , NO	-	247/7	281/5	281/6	281/5	-	315/3	-	-	-
M - NO	259/24	293/13	-	327/8	327/2	361/3	361/24	397/6	397/26	-
M - NO, CO	231/1	-	-	-	-	-	333/10	-	367/9	-
M - 2(NO <sub>2</sub> )	197/11	231/9	265/2	265/19	265/7	299/2	299/17	-	333/16	-
M - Cl, NO, CO	-	-	264/1	264/9	264/1	298/6	298/10	332/6	332/24	-
M - NO <sub>2</sub> , 2NO	183/9	217/13	-	251/7	251/11	285/2	285/2	-	-	-
M - Cl, NO <sub>2</sub> , CO	-	-	248/4	248/8	248/3	282/23	282/3	316/22	316/4	-
M - 2(NO <sub>2</sub> ), CO	169/68	203/66	-	237/15	237/66	271/1	271/7	-	305/11	-
M - Cl, 3NO	-	-	232/5	232/4	232/6	266/2	-	-	-	-

Окончание табл. 2.71

Ион	m/z / интенсивность, %					
	$C_6H_7(NO_2)_4$	$C_{12}H_6Cl(NO_2)_4$	$C_{12}H_5Cl_2(NO_2)_4$		$C_{12}H_4Cl_3(NO_2)_4$	$C_{12}H_3Cl_4(NO_2)_4$
$M - 2(NO_2)_2, Cl$	-	196/15	-	230/12	230/17	-
$M - NO_2, 2NO, CO$	155/10	189/19	-	223/10	223/6	257/13
$M - 3(NO_2)_2$	151/43	185/4	219/8	219/14	-	253/34
$M - 3(NO_2)_2, H$	150/100	-	-	-	-	-
$M - Cl, NO_2, CO, NO$	-	184/7	-	218/15	-	252/8
$M - 2NO_2, NO, CO$	139/77	173/35	207/13	207/26	207/24	241/5
$M - 2(NO_2)_2, 2Cl$	-	-	195/1	195/3	195/2	-
$M - Cl, NO_2, NO, 2CO$	-	156/9	190/52	190/15	190/4	224/5
$M - 3(NO_2)_2, Cl$	-	150/42	184/20	184/83	184/8	218/23
$M - Cl, 2NO_2, 2CO$	-	140/76	174/13	174/37	174/57	208/18
$M - Cl, NO_2, 2NO, 2CO$	-	126/30	160/6	160/16	160/12	194/6
$M - 2(NO_2)_2, 3Cl$	-	126/30	160/6	160/16	160/12	194/6
$M - 3(NO_2)_2, 2Cl$	-	-	149/11	149/47	149/12	183/12
$M - 2Cl, 2NO_2, CO, NO$	-	-	137/12	137/54	137/45	171/20
$M - 3(NO_2)_2, 3Cl$	-	-	-	-	-	148/9
$M - 2(NO_2)_2, 4Cl$	-	-	-	-	-	-
						147/11

Таблица 2.72

Данные масс-спектров тетранитропроизводных бифенила и 3-хлорбифенила

Ион	m/z / интенсивность, %			
	$C_{12}H_6(NO_2)_4$		$C_{12}H_5Cl(NO_2)_4$	
<b>M</b>	334/70	334/1	368/40	368/7
<b>M - O</b>	318/4	318/1	-	-
<b>M - NO<sub>2</sub></b>	288/8	<b>288/100</b>	322/41	<b>322/100</b>
<b>M - NO<sub>2</sub>, O</b>	-	272/5	306/2	306/1
<b>M - NO<sub>2</sub>, NO</b>	258/16	258/9	292/3	292/2
<b>M - NO</b>	304/13	304/6	338/3	-
<b>M - 2(NO<sub>2</sub>)</b>	242/31	-	-	276/2
<b>M - 2(NO<sub>2</sub>), H</b>	241/15	241/4	275/1	-
<b>M - NO<sub>2</sub>, NO, CO</b>	230/10	230/4	-	-
<b>M - NO<sub>2</sub>, 2NO</b>	228/6	228/6	262/3	262/3
<b>M - 2(NO<sub>2</sub>), CO</b>	<b>214/100</b>	214/30	<b>248/100</b>	<b>248/22</b>
<b>M - NO<sub>2</sub>, 3NO</b>	198/13	198/2	232/2	-
<b>M - 2(NO<sub>2</sub>), NO, CO</b>	166/22	166/4	218/3	218/4



Окончание табл. 2.72

Ион	m/z / интенсивность, %			
	$C_{12}H_6(NO_2)_4$		$C_{12}H_5Cl(NO_2)_4$	
$M - 2(NO_2), 2NO$	150/61	150/3	216/7	216/2
$M - 3(NO_2), CO$	138/81	138/30	202/10	202/4
$M - 3(NO_2), NO$	242/31	–	200/5	200/3
$M - 4(NO_2)$	241/15	241/4	–	184/16
$M - 3(NO_2), 2CO$	230/10	230/4	174/34	174/10
$M - 3(NO_2), NO, CO$	–	–	172/7	172/5
$M - 2(NO_2), 2NO, 2CO$	–	–	160/8	160/3
$M - 4(NO_2), Cl$	–	–	149/11	149/9
$M - 3(NO_2), NO, CO, Cl$	–	–	137/57	137/16

### 2.3.3. Восстановление нитропроизводных полихлорбифенилов

Учитывая крупномасштабность техногенных ПХБ, которые необходимо обезвредить, мы исследовали реакцию восстановления нитропроизводных смеси «Совол» с целью получения аминопроизводных, которые, возможно, будут пригодными для синтеза красителей или для получения продуктов поликонденсации – высокомолекулярных соединений (ВМС) (схема 2.18).

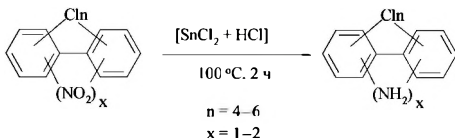


Схема 2.18. Восстановление нитропроизводных, образованных из конгенов смеси «Совол»

Подбор системы восстановления нитрогрупп в производных смеси «Совол» был осуществлен с учетом наиболее распространенных промышленных способов. Для восстановления были использованы Zn (в щелочной и кислой средах), Fe в виде чугунной стружки (3 % углерода) и смесь  $[\text{SnCl}_2 + \text{HCl}]$ . Наиболее эффективным оказался последний реагент: конверсия смеси нитропроизводных составляет 100 %, выход аминопроизводных – 86 % (схема 2.18) [121; 122]. Контроль за ходом восстановления нитропроизводных и количественная оценка образования аминопроизводных ПХБ были проведены с помощью ИК-спектроскопии [123–125].

При исследовании продуктов восстановления методом ГХ-МС было показано, что аминопроизводные ПХБ элюируются позже соответствующих нитропроизводных ПХБ (см. рис. 2.52, 2.53). Установлено, что моонитропентахлорбифенилы дают аминопентахлорбифенилы ( $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_5\text{NH}_2$ ) (14 %), моонитрогексахлорбифенилы – 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 аминопроизводных составляют диаминопентахлорбифенилы.

По результатам последующего вовлечения полученной смеси аминопроизводных ПХБ в процессы поликонденсации с целью получения полимеров полиамидного типа было 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.

#### **2.3.4. Особенности масс-спектров аминопроизводных полихлорбифенилов**

Масс-спектры моно- и диаминопроизводных ПХБ содержат молекулярные ионы максимальной интенсивности, и их распад однотипен. Сначала происходит последовательный отрыв атомов Cl, затем при разрыве одного из фенильных фрагментов уходит  $\text{H}_2\text{CN}$ -группа, при этом регистрируется соответствующий пик слабой интенсивности. Для диаминопроизводных ПХБ элиминируются вторая  $\text{H}_2\text{CN}$ -группа и оставшиеся атомы Cl. На рис. Б.204–Б.208 (прил. Б) представлены масс-спектры, типичные для каждого вида зарегистрированных аминопроизводных, в табл. 2.73 – данные масс-спектров этих производных.

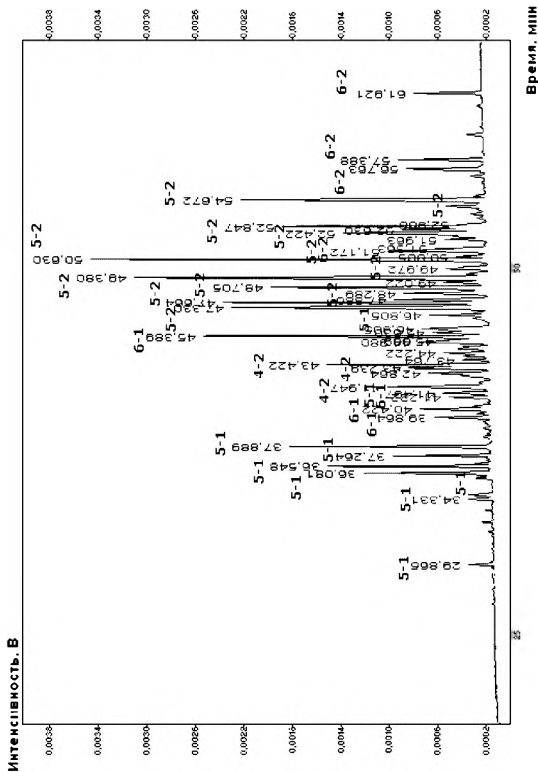


Рис. 2.53. Хроматограмма аминопроводных ПХБ на основе смеси «Совол»:  
4-2 - диаминотетрахлорбензилы ( $C_{10}H_4Cl_4NH_2$ ); 5-1 - аминопентахлорбензилы ( $C_6H_4Cl_5NH_2$ ); 5-2 - диаминопентахлорбензилы ( $C_{12}H_2Cl_6NH_2$ ); 6-1 - аминогексахлорбензилы ( $C_{12}HCl_6NH_2$ ); 6-2 - диаминогексахлорбензилы ( $C_{12}H_2Cl_6NH_2$ )

Таблица 2.73

## Данные масс-спектров аминопроизводных ПХБ

Ион	m/z / интенсивность, %				
	$C_{12}H_7Cl_4NH_2$	$C_{12}H_6Cl_4NH_2$	$C_{12}H_5Cl_4(NH_2)_2$	$C_{12}H_4Cl_4(NH_2)_2$	$C_{12}H_3Cl_6(NH_2)_2$
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 <sub>2</sub> CN	170/8	205/7	151/5	185/5	220/6
M - 4Cl, H <sub>2</sub> CN, HCl	134/18	171/3	-	-	-
M - 4Cl, 2H <sub>2</sub> CN	-	-	125/13	161/5	193/9

### 2.3.5. Бромирование полихлорбифенилов

Реакции сочетания арилгалогенидов с эфирами акриловой кислоты в условиях реакции Хека позволяют получать ценные субстраты для полимерной промышленности. Известно, что наибольшей реакционной способностью в таких взаимодействиях обладают бромпроизводные арилгалогенидов [126]. Бромирование ПХБ в условиях нуклеофильного замещения не является эффективным [127].

Для бромирования смесей «Трихлорбифенил» и «Совол» в условиях электрофильного замещения нами были использованы различные бромлирующие агенты (схема 2.19). Методом ГХ-МС показано, что при использовании N-бромсукцинимиды в присутствии концентрированной серной кислоты или системы  $MnO_2-AlBr_3$  (мольное соотношение 1 : 2) содержание бромпроизводных в реакционной смеси составляет 12 и 14 % соответственно. Лучшие результаты бромирования ПХБ получены при использовании брома в присутствии кислот Льюиса [128; 129]. При этом конверсия исходных смесей ПХБ составляет 85–90 %, образовавшиеся поли(бромхлор)бифенилы содержат до пяти атомов брома (схема 2.19, табл. 2.74).

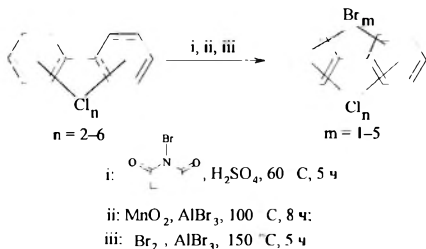


Схема 2.19. Бромирование конгенов смесей «Трихлорбифенил» и «Совол»

Хроматограммы продуктов бромирования смесей «Трихлорбифенил» и «Совол» представлены на рис. 2.54, 2.55 (цифры и структуры соединений см. в табл. 2.74). Показано, что бромпроизводные ПХБ элюируются позже исходных ПХБ, и с увеличением числа атомов брома область элюирования производных смещается в сторону больших времён удерживания, что согласуется с данными, представленными в статье [127]. В некоторых случаях происходит совместное элюирование нескольких производных.

Анализ продуктов бромирования смеси «Трихлорбифенил» показывает, что дихлорбифенилы реагируют полностью, а суммарная площадь пиков непрореагировавших три-, тетра- и пентахлорбифенилов составляет менее 10 % от общей суммы площадей пиков продуктов реакции (табл. 2.74). Из дихлорбифенилов образуются моно-, ди-, три- и тетрабромпроизводные, причём трибромдихлорбифенилы в результирующей смеси содержатся в наибольшем количестве. Трихлорбифенилы образуют моно-, ди-, три-, тетра- и пентабромпроизводные, при этом содержание моно- и дибромпроизводных является практически одинаковым, их суммарная площадь пиков в десять раз больше, чем суммарная площадь пиков три-, тетра- и пентабромпроизводных. Из тетрахлорбифенилов зарегистрировано образование моно-, ди-, три- и тетрабромпроизводных, но основными продуктами являются монобромтетрахлорбифенилы. Из пентахлорбифенилов идентифицировано образование только двух монобромпроизводных.

В результате бромирования смеси «Совол» установлено, что тетрахлорбифенилы реагируют полностью, а суммарная площадь пиков оставшихся непрореагировавших пента- и гексахлорбифенилов составляет менее 12 % от общей суммы площадей пиков продуктов реакции (табл. 2.74). Из тетрахлорбифенилов смеси «Совол» зарегистрировано образование моно-, ди- и трибромпроизводных, дибромтетрахлорбифенилы в результирующей смеси представлены в наибольшем количестве. Пентахлорбифенилы также дают моно-, ди- и трибромпроизводные, но суммарная площадь пиков монобромпроизводных в два раза больше, чем суммарная площадь пиков дибромпроизводных. Из гексахлорбифенилов зарегистрировано образование моно- и дибромпроизводных, причём суммарная площадь пиков дибромпроизводных почти в десять раз меньше, чем монобромпроизводных. Также зарегистрирован один пик производного на основе гексахлорбифенила с тремя атомами брома, площадь которого составляет менее 0.1 % от общей суммы площадей пиков продуктов.

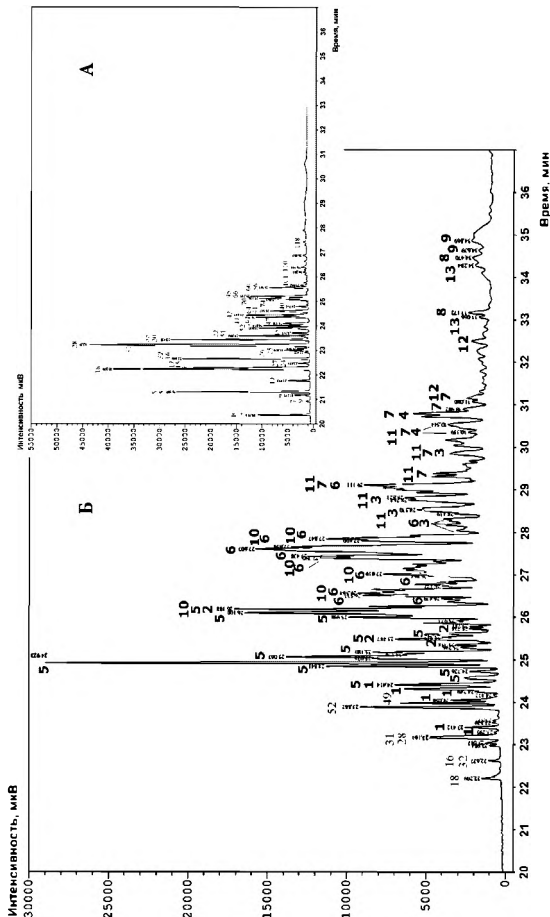


Рис. 2.54. Хроматограммы:  
 А – смеси «Трихлорбифенил» (номера конгенов IXБ представлены согласно ИЮПАК);  
 Б – продуктов бромирования смеси «Трихлорбифенил»



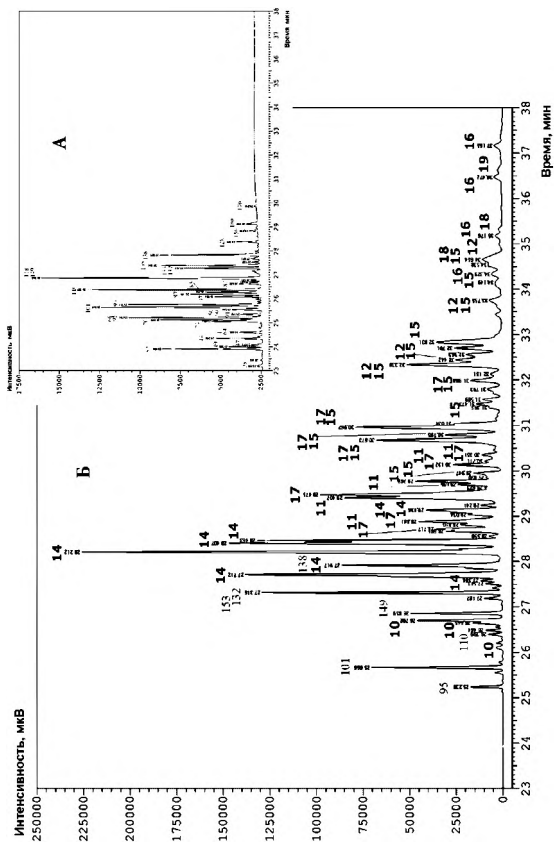


Рис. 2.55. Хромотограммы:

А – смеси «Совол» (номера конгенов ПХБ представлены согласно ИЮПАК);

Б – продуктов бромирования смеси «Совол»

Таблица 2.74

**Оценка относительного содержания компонентов  
в продуктах бромирования смесей ПХБ**

Шифр продукта	Структурная формула	Молекулярный ион, m/z	Содержание, % (число изомеров)	
			смесь «Трихлорбифенил»	смесь «Совол»
I	$C_{12}H_8Cl_2$	222	–	–
1	$C_{12}H_7Cl_2Br$	300	2.7 (6)	–
2	$C_{12}H_6Cl_2Br_2$	378	3.2 (4)	–
3	$C_{12}H_5Cl_2Br_3$	456	6.5 (4)	–
4	$C_{12}H_4Cl_2Br_4$	534	0.8(2)	–
II	$C_{12}H_7Cl_3$	256	2.1 (5)	–
5	$C_{12}H_6Cl_3Br$	334	24.1 (12)	–
6	$C_{12}H_5Cl_3Br_2$	412	25.9 (12)	–
7	$C_{12}H_4Cl_3Br_3$	490	3.5 (7)	–
8	$C_{12}H_3Cl_3Br_4$	568	0.3 (2)	–
9	$C_{12}H_2Cl_3Br_5$	646	0.2 (2)	–
III	$C_{12}H_6Cl_4$	290	5.8 (2)	–
10	$C_{12}H_5Cl_4Br$	368	13.0 (5)	1.9 (3)
11	$C_{12}H_4Cl_4Br_2$	446	9.2 (6)	8.4 (7)
12	$C_{12}H_3Cl_4Br_3$	524	0.5 (2)	3.2 (5)
13	$C_{12}H_2Cl_4Br_4$	602	0.3 (2)	–
IV	$C_{12}H_7Cl_5$	324	0.5 (1)	2.9 (4)
14	$C_{12}H_6Cl_5Br$	402	0.1 (2)	35.0 (12)
15	$C_{12}H_5Cl_5Br_2$	480	–	18.9 (17)
16	$C_{12}H_4Cl_5Br_3$	558	–	1.3 (4)
V	$C_{12}H_4Cl_6$	358	–	8.5 (5)
17	$C_{12}H_3Cl_6Br$	436	–	15.0 (12)
18	$C_{12}H_2Cl_6Br_2$	514	–	1.3 (4)
19	$C_{12}HCl_6Br_3$	592	–	0.2 (1)

### 2.3.6. Особенности масс-спектров бромпроизводных полихлорбифенилов

Для масс-спектров бромированных ПХБ характерно наличие высокоинтенсивных пиков молекулярных ионов. Благодаря специфическому распространению изотопов хлора и брома, соотношение которых составляет для  $\text{Cl}^{35}$  и  $\text{Cl}^{37}$  3 : 1, а для  $\text{Br}^{79}$  и  $\text{Br}^{81}$  1 : 1, состав мультиплетов молекулярных ионов очень сложный; распределение пиков в мультиплете представлено в табл. 2.75. Для подтверждения правильности этого распределения и, соответственно, идентификации образованных поли(бромхлор)бифенилов был проведен расчет интенсивностей пиков в мультиплете по формуле (2.11) [130]:

$$(a + b)^n = a^n + na^{n-1}b + \frac{n(n-1)a^{n-2}b^2}{2!} + \frac{n(n-1)(n-2)a^{n-3}b^3}{3!} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)a^{n-4}b^4}{4!} + \dots \quad (2.11),$$

где  $a$  и  $b$  – природное соотношение изотопов соответствующего элемента (Cl или Br),

$n$  – число атомов элемента в ионе.

По результатам расчетов было установлено, что полученные и расчетные интенсивности пиков в мультиплетах молекулярных ионов практически совпадают (табл. 2.75). Для производного  $\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Cl}_3\text{Br}_4$  расчетные интенсивности не совпадают с экспериментальными, что связано, по-видимому, с тем, что пики таких соединений на хроматограммах являются малоинтенсивными, и поэтому не удается получить адекватный масс-спектр. И кроме того, изотопы элементов Cl и Br имеют значительный отрицательный дефект масс, и увеличение числа атомов таких элементов в молекуле полигалогенированных соединений приводит к искажению изотопной картины.

Для большинства идентифицированных бромпроизводных ПХБ максимальной интенсивностью обладает пик  $[\text{M} + 4]^+$ , и с увеличением числа атомов хлора и брома в молекуле число пиков в мультиплете увеличивается и достигает  $[\text{M} + 16]^+$ . Максимально интенсивный пик в мультиплете молекулярного иона является базовым во всем масс-спектре бромпроизводного ПХБ.

Фрагментация молекулярных ионов бромированных ПХБ происходит путем отрыва атомов Cl и/или Br в различных комбинациях независимо от их числа в структуре производного. Сначала происходит отрыв атомов галогенов, затем – распад бензольных колец.

Особенности фрагментации, наблюдаемые в полученных масс-спектрах, соответствуют представленным в работе [127] для масс-спектров монобромноахлорбифенила. На рис. Б.209–Б.227 (прил. Б) представлены масс-спектры дибромтри- и тетрахлорбифенила, а в табл. 2.76–2.79 – данные масс-спектров бромированных производных ПХБ.

Представленные здесь масс-спектрометрические данные являются весьма ценными не только для синтетической химии, но и для идентификации поли(бромхлор)бифенилов в различных биологических объектах [131–135]. Кроме того, установлено, что поли(бромхлор)бифенилы образуются при тушении пожаров с применением средств, содержащих полибромбифенилы, полибромбифениловые эфиры и др. Также к источникам образования поли(бромхлор)бифенилов относятся процессы переработки компьютерных плат и сжигания мусора, аварийные ситуации и возгорания технических смесей ПХБ при неправильной эксплуатации электро-технического оборудования и т. д. [136; 137].

Таблица 2.75

## Распределение пиков в мультиплетах молекулярных ионов поли(бромхлор)бифенилов

Структурная формула	m/z / I <sub>калп</sub> , % (I <sub>калп</sub> , %)									
	M	M + 2	M + 4	M + 6	M + 8	M + 10	M + 12	M + 14	M + 16	
C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> Br	300/52 (60)	302/100 (100)	304/48 (47)	306/5 (7)						
C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	378/38 (38)	380/100 (100)	382/91 (92)	384/29 (33)	386/4 (4)					
C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> Br <sub>3</sub>	456/19 (20)	458/74 (72)	460/100 (100)	462/66 (65)	464/20 (19)	466/1 (2)				
C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>	534/15 (11)	536/57 (53)	538/100 (100)	540/90 (96)	542/41 (49)	544/12 (12)	546/1 (1)			
C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> Br	334/53 (50)	336/100 (100)	338/63 (67)	340/17 (10)	342/2 (1)					
C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> Br <sub>2</sub>	412/33 (30)	414/95 (90)	416/100 (100)	418/51 (51)	420/12 (12)	422/1 (1)				
C <sub>12</sub> H <sub>1</sub> Cl <sub>3</sub> Br <sub>3</sub>	490/18 (16)	492/65 (63)	494/100 (100)	496/79 (79)	498/31 (33)	500/6 (7)	502/1 (1)			
C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> Br <sub>4</sub>	568/10 (9)	570/51 (44)	572/98 (91)	574/100 (100)	576/57 (63)	578/17 (22)	580/3 (4)	582/1 (0.3)		
C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> Br <sub>5</sub>	646/18 (5)	648/64 (28)	650/100 (71)	652/56 (100)	654/32 (85)	656/13 (45)	658/2 (14)	660/1 (2)	662/(0.2)	
C <sub>12</sub> H <sub>1</sub> Cl <sub>5</sub> Br	368/44 (43)	370/100 (100)	372/83 (86)	374/30 (35)	376/5 (7)	378/1 (0.5)				

Окончание табл. 2.75

Структурная формула	m/z / I <sub>кисл.</sub> % (I <sub>расч.</sub> %)									
	M	M + 2	M + 4	M + 6	M + 8	M + 10	M + 12	M + 14	M + 16	
C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	446/24 (23)	448/78 (77)	450/100 (100)	452/61 (65)	454/19 (22)	456/4 (4)	458/ (0.3)			
C <sub>11</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> Br <sub>4</sub>	524/12 (13)	526/69 (56)	528/100 (100)	530/81(93)	532/52 (49)	534/11 (15)	536/3 (2)	538/1 (0.2)		
C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> Br <sub>4</sub>	602/9 (7)	604/32 (36)	606/72 (81)	608/100 (100)	610/79 (74)	612/33 (33)	614/8 (9)	616/2 (1)	618/(<0.1)	
C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> Br	402/38 (47)	404/98 (95)	406/100 (100)	408/49 (70)	410/14 (20)	412/2 (3)				
C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	480/21 (24)	482/71 (73)	484/100 (100)	486/82 (87)	488/32 (46)	490/9 (12)	492/1 (2)			
C <sub>11</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> Br <sub>4</sub>	558/13 (13)	560/60 (52)	562/98 (92)	564/100 (100)	566/58 (71)	568/25 (31)	570/5 (7)	572/1 (1)	574/(<0.1)	
C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Br	436/29 (27)	438/80 (82)	440/100 (100)	442/59 (66)	444/23 (25)	446/5 (5)	448/2 (1)			
C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Br <sub>2</sub>	514/17 (15)	516/63 (60)	518/100 (100)	520/90 (91)	522/46 (50)	524/17 (17)	526/5 (3)	528/1(<0.1)		
C <sub>11</sub> HCl <sub>6</sub> Br <sub>4</sub>	592/13 (8)	594/37 (39)	596/75 (84)	598/100 (100)	600/60 (74)	602/41 (35)	604/10 (10)	606/4 (2)	608/(<0.1)	

Таблица 2.76

## Данные масс-спектров монобромированных ПХБ

Ион	m/z / интенсивность, %*				
	$C_{12}H_8Cl_2Br$	$C_{12}H_6Cl_3Br$	$C_{12}H_4Cl_4Br$	$C_{12}H_2Cl_5Br$	$C_{12}HCl_6Br$
M	<b>300/100</b>	<b>334/100</b>	<b>368/100</b>	<b>402/100</b>	<b>436/100</b>
M – Cl	265/2	299/14	333/13	367/12	401/26
M – 2Cl	230/3	264/7	298/7	332/24	366/28
M – Br	–	255/14	289/36	–	–
M – Br – Cl	186/51	220/83	254/75	288/48	322/42
M – Br – 2Cl	151/20	185/14	219/9	253/13	287/12
M – Br – 3Cl	–	150/38	184/32	218/59	252/46
M – Br – 4Cl	–	–	149/5	183/20	217/14
M – Br – 5Cl	–	–	–	148/61	182/19
M – Br – 6Cl	–	–	–	–	147/17

\* Относительная интенсивность указана для иона с максимальной интенсивностью в кластере.

Таблица 2.77

## Данные масс-спектров дибромированных ПХБ

Ион	m/z / интенсивность, %*				
	$C_{12}H_6Cl_2Br_2$	$C_{12}H_4Cl_3Br_2$	$C_{12}H_2Cl_4Br_2$	$C_{12}HCl_5Br_2$	$C_{12}H_2Cl_6Br_2$
M	<b>378/100</b>	<b>412/100</b>	<b>446/100</b>	<b>480/100</b>	<b>514/100</b>
M – Cl	343/16	377/21	411/4	445/15	479/24
M – 2Cl	–	–	–	410/10	444/8
M – Br	299/22	333/14	367/21	–	–
M – Br – Cl	264/37	298/44	332/51	366/41	400/40
M – Br – 3Cl	–	–	–	296/9	330/11
M – 2Br	220/59	254/32	288/32	322/10	356/7
M – 2Br – Cl	185/19	219/10	253/8	287/11	321/10
M – 2Br – 2Cl	150/64	184/22	218/44	252/48	286/49
M – 2Br – 3Cl	–	149/5	183/12	217/15	251/13
M – 2Br – 4Cl	–	–	148/13	182/40	216/29
M – 2Br – 5Cl	–	–	–	147/27	181/34
M – 2Br – 6Cl	–	–	–	–	146/65

\* Относительная интенсивность указана для иона с максимальной интенсивностью в кластере.

Таблица 2.78

**Данные масс-спектров трибромированных ПХБ**

Ион	m/z / интенсивность, %*				
	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Br <sub>1</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> Br <sub>1</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> Br <sub>1</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> Br <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> HCl <sub>5</sub> Br <sub>1</sub>
M	456/100	490/100	524/100	558/100	592/100
M – Cl	421/6	455/8	489/10	523/15	557/14
M – Br	377/84	411/5	445/38	479/75	513/31
M – Br – Cl	342/27	376/27	410/34	444/28	478/22
M – 2Br	298/38	332/11	366/33	400/49	434/43
M – 2Br – Cl	263/3	297/2	331/6	365/7	399/10
M – 2Br – 2Cl	228/7	262/5	296/16	330/29	–
M – 3Br	–	–	–	–	355/6
M – 3Br – Cl	184/56	218/32	252/43	286/71	320/36
M – 3Br – 2Cl	149/35	183	217/10	251/21	–
M – 3Br – 3Cl	–	148	182/27	216/48	250/25
M – 3Br – 4Cl	–	–	147/11	181/23	215/31
M – 3Br – 5Cl	–	–	–	146/96	180/18
M – 3Br – 6Cl	–	–	–	–	145/23

\* Относительная интенсивность указана для иона с максимальной интенсивностью в кластере.

Таблица 2.79

**Данные масс-спектров тетра- и пентабромированных ПХБ**

Ион	m/z / интенсивность, %*			
	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> Br <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> Br <sub>3</sub>
M	534/100	568/100	602/100	646/100
M – Cl	499/6	533/12	567/16	611/11
M – Br	455/14	489/55	523/39	567/47
M – Br – Cl	420/16	454/32	488/31	532/18
M – 2Br	376/44	410/40	444/25	488/34
M – 2Br – Cl	341/4	375/5	409/5	453/4
M – 2Br – 2Cl	–	340/7	374/17	418/9
M – 2Br – 4Cl	–	–	304/15	–
M – 3Br	297/11	–	–	–



Окончание табл. 2.79

Ион	m/z / интенсивность, %*			
	$C_{12}H_4Cl_2Br_4$	$C_{12}H_3Cl_3Br_4$	$C_{12}H_2Cl_4Br_4$	$C_{12}H_2Cl_3Br_5$
M – 3Br – Cl	262/21	296/30	330/43	374/32
M – 3Br – 3Cl	–	226/13	260/10	–
M – 3Br – 4Cl	–	–	225/32	–
M – 4Br	218/27	252/21	286/26	330/28
M – 4Br – Cl	183/20	–	–	295/7
M – 4Br – 2Cl	148/19	–	–	260/21
M – 4Br – 3Cl	–	147/14	–	–
M – 4Br – 4Cl	–	–	146/18	–
M – 5Br – Cl	–	–	–	216/19
M – 5Br – 3Cl	–	–	–	146/16

\* Относительная интенсивность указана для иона с максимальной интенсивностью в кластере.

### 2.3.7. Карбоксиэтенилирование поли(бромхлор)бифенилов

Полученная смесь бромпроизводных ПХБ на основе смеси «Со-вол» далее использована как промежуточный продукт для 2-карбоксиэтенилирования [129]. Взаимодействие с бутилакрилатом проведено в условиях реакции Хека, в качестве катализатора использован трифенилфосфинпалладий(II) хлорид (схема 2.20).

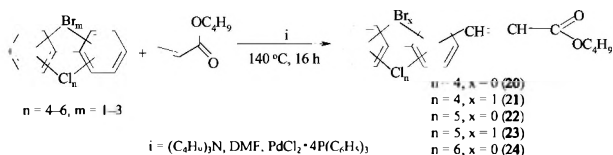


Схема 2.20. Реакция Хека с участием полибромхлорбифенилов

По результатам ГХ-МС анализа реакционной смеси после карбоксиэтенилирования было установлено, что на хроматограммах регистрируются пента- и гексахлорбифенилы, монобромтетра-, -пента- и гексахлорбифенилы, в следовых количествах присутствуют дибромтетра- и -пентахлорбифенилы (рис. 2.56). Суммарная площадь пиков этих

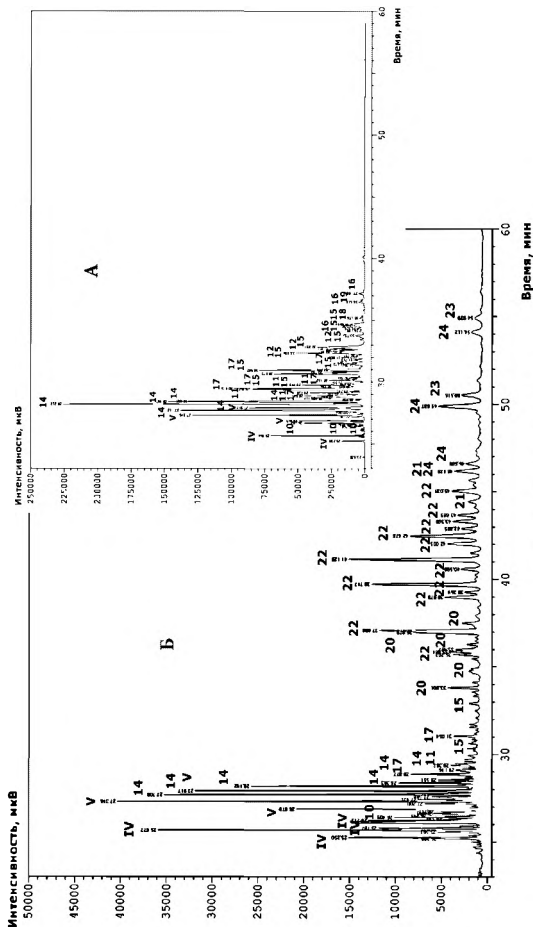


Рис. 2.56. Хроматограммы:  
А – бромированной смеси «Совол»; Б – продуктов карбоксиэтилирования бромированной смеси «Совол»\*

\* Шифры и структуры соединений указаны в табл. 2.74 и на схеме 2.20.

соединений составляет 54 % от общей суммы площадей пиков продуктов реакции. Продуктами реакции карбоксиэтилирования являются бутиловые эфиры галогенированных фенилкоричных кислот со структурами  $C_{12}H_5Cl_4C_2H_2COOC_4H_9$ ,  $C_{12}H_4Cl_5C_2H_2COOC_4H_9$ ,  $C_{12}H_3Cl_6C_2H_2COOC_4H_9$ ,  $C_{12}H_4Cl_4BrC_2H_2COOC_4H_9$ ,  $C_{12}H_3Cl_5BrC_2H_2COOC_4H_9$ , суммарная площадь пиков которых составляет 46 %, при этом максимальная доля среди полученных продуктов принадлежит соединениям  $C_{12}H_4Cl_5C_2H_2COOC_4H_9$ .

Затем полученные бутиловые эфиры галогенированных фенилкоричных кислот выделяют из реакционной смеси и проводят их гидродегалогенирование в присутствии Pd-катализатора. В результате получают смесь 3-(бифенилил)пропионовых кислот, которая может быть использована для получения ценных мономеров – фенилстиролов.

### 2.3.8. Особенности масс-спектров бутиловых эфиров галогенированных фенилкоричных кислот

Для масс-спектров исследуемых эфиров характерно два типа фрагментации (табл. 2.80; рис. Б.228–Б.233, прил. Б).

В первом случае молекулярный ион регистрируется с относительной интенсивностью 15–20 %. Базовым пиком является пик иона с  $m/z$  57  $[C_4H_9]^+$ . Распад молекулярного иона происходит путем последовательного отрыва ионов  $[M - C_4H_8]^+$  с относительной интенсивностью 9–10 %  $[M - C_4H_8 - OH]^+$  (10–12 %),  $[M - C_4H_8 - OH - CO]^+$  (25–30 %) и  $[M - C_4H_8 - OH - CO - Cl]^+$  (60–70 %). Далее регистрируются пики ионов отрыва оставшихся атомов Cl.

Во втором типе фрагментации молекулярный ион имеет относительную интенсивность 1.3–3.5 %. Базовым пиком является пик иона  $[M - Cl - C_4H_8]^+$ . Пик иона с  $m/z$  57 регистрируется с относительной интенсивностью 4–5 %. Регистрируются пики ионов, образованные по двум направлениям распада молекулярного иона. В первом случае регистрируются пики ионов  $[M - Cl]^+$  (9–11 %),  $[M - Cl - C_4H_8]^+$  (100 %) и  $[M - Cl - C_4H_8 - CO_2]^+$  (10–12 %), далее происходит последовательный отрыв оставшихся атомов Cl. По второму направлению распада регистрируются пики ионов, характерные для первого типа фрагментации, но более низкой относительной интенсивности.

Таблица 2.80

Данные масс-спектров бутиловых эфиров галогенированных фенолкоричневых кислот на основе ПХБ

Ион	m/z / интенсивность, %				
	$C_{12}H_5Cl_1R^*$	$C_{12}H_4Cl_2BrR^*$	$C_{12}H_4Cl_3R^*$	$C_{12}H_3Cl_4BrR^*$	$C_{12}H_2Cl_5R^*$
M	416/23	494/4	450/22	450/5	484/4
M - Cl	-	459/12	-	415/9	449/9
M - $C_4H_8$	360/12	438/4	394/10	394/6	428/2
M - $C_4H_8$ , OH	343/16	421/10	377/12	377/15	411/9
M - Cl, $C_4H_8$	-	<b>403/100</b>	-	<b>359/100</b>	<b>393/100</b>
M - $C_4H_8$ , OH, CO	315/43	-	349/28	349/3	-
M - $C_4H_8$ , $CO_2$ , Cl	280/95	358/4	314/62	314/14	348/13
M - $C_4H_8$ , $CO_2$ , 2Cl	246/49	324/3	278/1	278/17	314/11
M - $C_4H_8$ , $CO_2$ , 3Cl	210/56	289/3	244/41	244/10	278/9
M - $C_4H_8$ , $CO_2$ , 4Cl	174/25	254/3	208/13	208/8	242/5
$C_4H_8$	<b>57/100</b>	57/6	<b>57/100</b>	57/4	57/4
$C_4H_5$	41/39	41/10	41/34	41/11	41/9
$C_2H_5$	29/27	29/9	29/23	28/9	29/8

\* R =  $C_2H_5COOC_4H_9$



Результаты исследования реакционной способности ПХБ показывают, что реакции электрофильного замещения на примере нитрования, в отличие от процессов по механизму  $S_N$ , протекают для конгенов ПХБ более 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», 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 ис-

ходного коммерческого продукта, 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.

Процесс электрофильного бромирования для индивидуальных конгенов ПХБ детально не изучен, что не позволяет сделать более подробные выводы и дать рекомендации о нем с участием ПХБ. Однако на основании представленных по электрофильному бромированию смесей ПХБ данных можно заключить, что, как и в случае нитрования, с увеличением степени хлорирования исходных ПХБ уменьшается доля высокобромированных продуктов и возрастает доля монобромпроизводных. Но, в отличие от нитрования, представленный здесь процесс бромирования технических смесей ПХБ не приводит к исчерпывающей конверсии.

#### **2.4. Полихлорированные бифенилы в реакциях радикального типа. Взаимодействия с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия**

Наиболее распространенным типом радикальных реакций, которые сегодня пытаются использовать для обезвреживания техногенных ПХБ, является взаимодействие с реактивом Фентона [138–143]. Процесс под действием реактива Фентона первоначально приводит к дехлорированию конгенов ПХБ, а затем и к их полной минерализации (разд. 1.3.1). 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 [144–155]. Однако и действие персульфатов как окислителей по отношению к конгенам ПХБ ограничивается исследованиями взаимодействий с низкохлорированными ПХБ, несмотря на относительно легкое продуцирование высокоактивных частиц (разд. 1.3.2, схема 1.33).

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 [156]. 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 [157–159]. 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 [160], образуя димерные перфторалканы (схема 2.21).

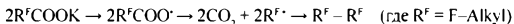


Схема 2.21. Декарбоксилирование солей перфторкарбоновых кислот под действием персульфата калия в водной среде

Вероятно, что возникновение радикала  $R^F\text{COO}^\bullet$  основано на переносе неспаренного электрона от образовавшейся *in situ* частицы  $SO_4^{\bullet-}$  к карбоксилат-иону, а последующий выброс молекулы углекислого газа создает предпосылки для образования высокоактивных радикалов  $R^F\bullet$ , участвующих в димеризации (рекомбинации).

Взаимодействия конгенеров 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 перелога токсичных ПХБ в малотоксичные (нетоксичные) или методом их предподготовки для дальнейшего обезвреживания.

Для проведения исследований по данному направлению в качестве субстратов были использованы полихлорированные бензолы и бифенилы, фторсодержащего реагента – калийная соль перфтормасляной кислоты ( $C_8F_{17}\text{COOK}$ ), а из ряда персульфатов был выбран персульфат калия ( $K_2S_2O_8$ ). Персульфат калия имеет сравнительно низкую растворимость в воде и более высокую температуру полураспада по сравнению с персульфатом натрия [159; 160]. Во всех приведенных ниже реакциях мольный избыток  $C_8F_{17}\text{COOK}$  по отношению к хлорароматическому

объекту соответствует количеству атомов углерода, не связанных с атомами хлора. Все взаимодействия проведены в водной среде.

#### 2.4.1. Взаимодействие хлорбензола

Хлорбензол (ХБ) в реакции с пятикратным избытком  $C_4F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$  подвергается исчерпывающей конверсии [161]. Методом ГХ-МС показано, что образуется многокомпонентная смесь продуктов (рис. 2.57, схема 2.22). Их количественная оценка представлена в табл. 2.81.

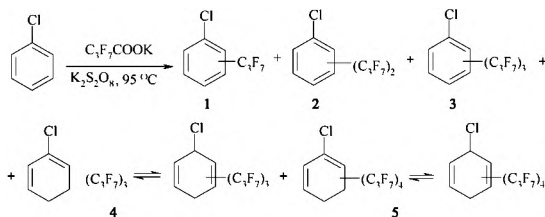


Схема 2.22. Результаты взаимодействия хлорбензола с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия

Установленные результаты показывают отсутствие селективности взаимодействия ХБ с  $C_4F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$ , в условиях реакции наблюдается образование пяти соединений, три из которых представлены группами изомеров. Так, хлор(гептафторпропил)бензол **1** 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  $C_4F_7^\bullet$  по атому углерода ароматического цикла. Это направление реакции не является основным процессом, поскольку доля соединений **1** в результирующих продуктах составляет 12.7 %.



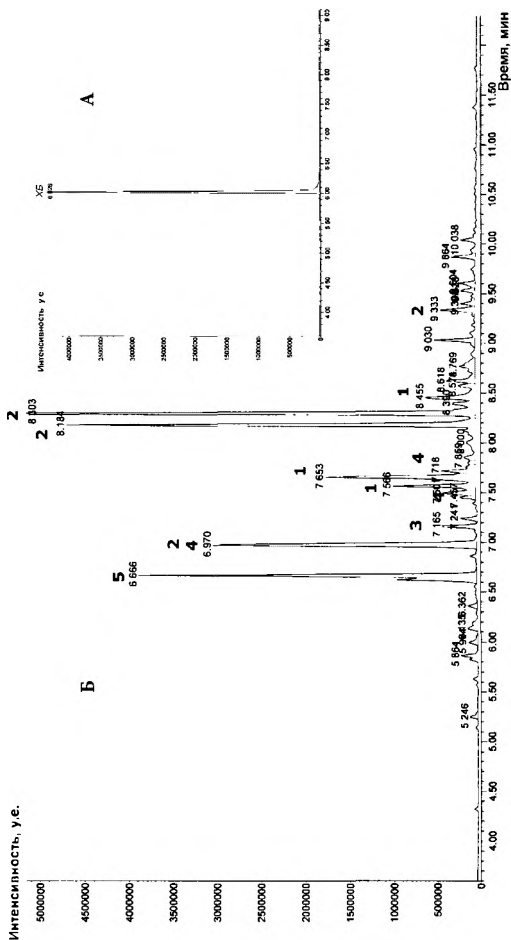


Рис. 2.57. Хроматограммы:  
 А – хлорбензола; Б – продуктов взаимодействия хлорбензола с  $C_6F_5COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$  \*

\* Номера соединений соответствуют приведенным на схеме 2.22 и в табл. 2.81.

Таблица 2.81

**Оценка содержания идентифицированных продуктов взаимодействия хлорбензола с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$ \***

Шифр продукта	Структурная формула	Молекулярный ион m/z	Содержание, % <sup>''</sup> (число изомеров)
1	$C_6H_5ClC_3F_7$	280	12.7 (3)
2	$C_6H_4Cl(C_3F_7)_2$	448	42.0 (4)
3	$C_6H_3Cl(C_3F_7)_3$	616	1.5 (1)
4	$C_6H_2Cl(C_3F_7)_4$	618	9.1 (3)
5	$C_6HCl(C_3F_7)_5$	786	14.8 (1)

\* Наблюдается исчерпывающая конверсия хлорбензола.

'' Общее содержание идентифицированных продуктов 80.1 %.

Наибольший вклад в состав продуктов вносят хлор[ди(гептафторпропил)]бензолы **2** (42.0 %, четыре изомера). Формально они образованы в результате отщепления двух атомов водорода в виде  $H^{\bullet}$  под действием двух  $C_3F_7^{\bullet}$  радикалов. К сожалению, посредством ГХ-МС анализа указать точное расположение перфторалкильных заместителей в ароматическом цикле невозможно. Предположительно, наибольший вклад в суммарное содержание продуктов **2** вносит хлор-2,4-диперфторпропилбензол, поскольку известно, что преимущественными центрами радикальных атак на монозамещенные бензолы, содержащие электроноакцепторный заместитель, являются *орто*- и *пара*-положения [148; 162].

Механизм образования хлор[три(гептафторпропил)]бензола **3** аналогичен направлениям реакций для соединений **1** и **2**, его содержание в смеси продуктов сравнительно низкое (1.5 %).

Неароматическая природа соединений **4** и **5** 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  $[M - C_3F_5]^+$  является базовым (для соединений **1**–**3**). В случае неароматических соединений **4** и **5** 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 **4** и **5**.

Образование циклогексадиенильных частиц как промежуточных субстратов в радикальных реакциях с участием ароматических соединений ранее неоднократно отмечалось в литературе [145; 146; 148; 163; 164]. 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 ( $C - OO^\bullet$ ) [148]. 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 **4** и **5** не объясняет ни одно из представленных направлений стабилизации. Возможно, что альтернативный вариант образования структур **4** и **5** реализуется благодаря стерическим факторам, которые влияют на взаимодействие ХБ с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$ . На схеме 2.23 представлены направления образования ряда перфторалкильных производных путем атаки  $C_3F_7^\bullet$  по *орто*-, *мета*- и *пара*-положениям хлорбензола. 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 [58]) процесс отщепления, вероятно, становится невозможным, и поэтому образуется продукт **B**, обладающий циклогексадиеновой природой.

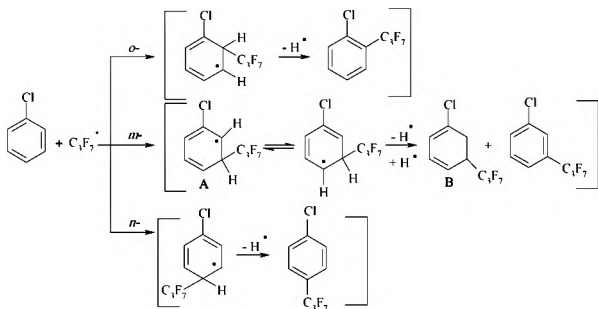


Схема 2.23. Направления образования ряда перфторалкильных производных хлорбензола

Основываясь на данном заключении, можно предположить, что из структуры В далее могут образоваться только хлор[ди(гептафторпропил)]циклогексadiены при атаке по атомам углерода, находящихся в положениях 4- или 5-. Однако такой тип соединений в результирующей смеси не зарегистрирован. Ключевыми соединениями для образования продуктов 4 из всех, представленных на схеме 2.22, могут быть 1-хлор-2- и 1-хлор-3-гептафторпропилбензолы, а для образования продукта 5 – только 2-перфторпропилхлорбензол. Путь образования соединений 4 представлен на схеме 2.24 на примере 1-хлор-2-гептафторпропилбензола.

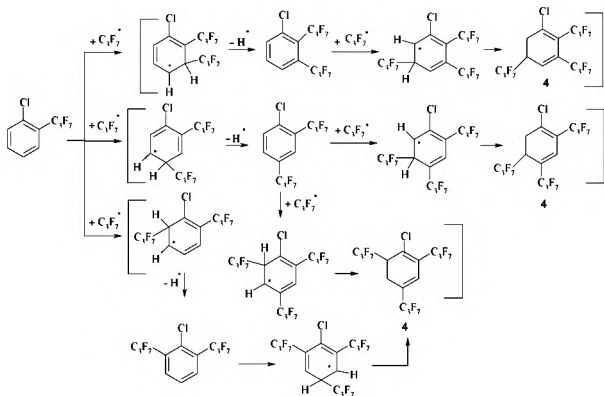


Схема 2.24. Предположительный путь образования неароматических производных на основе хлорбензола

Поскольку фрагментация производных 1,3- и 1,4- циклогексadiенов в условиях ГХ-МС подобна, необходимо учесть возможный процесс изомеризации двойных связей в соединениях 4 и 5 из положений 1,4- в положения 1,3-. Этот процесс характерен для аналогичных продуктов, полученных с использованием других хлорароматических соединений.

#### 2.4.2. Взаимодействия дихлорбензолов

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), было установлено, что среди дихлорбензолов *п*-ДХБ является наиболее стабильным по сравнению с его *орто*- и *мета*-изомерами [165], что и подтверждается более низкой конверсией *п*-ДХБ по сравнению с *о*-ДХБ в реакции с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$  [161].

Результатами взаимодействия *о*-ДХБ и *п*-ДХБ с четырехкратным избытком  $C_3F_7COOK$  под действием  $K_2S_2O_8$  являются смеси продуктов (схема 2.25, рис. 2.58, 2.59, табл. 2.82), как и в случае с ХБ.

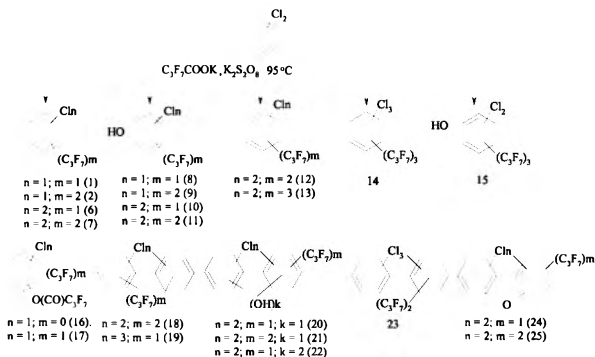


Схема 2.25. Результаты взаимодействий *орто*- и *пара*-дихлорбензолов с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия

Таблица 2.82

**Оценка содержания идентифицированных продуктов  
взаимодействия дихлорбензолов (о-ДХБ, п-ДХБ)  
с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$ \***

Шифр продукта	Структурная формула	Молекулярный ион, m/z	Содержание, %** (число изомеров)	
			о-ДХБ	п-ДХБ
1	$C_6H_4ClC_3F_7$	280	0.4 (1)	0.3 (1)
2	$C_6H_3Cl(C_3F_7)_2$	448	5.8 (1)	-
6	$C_6H_3Cl_2C_3F_7$	314	30.5 (2)	32.2 (1)
7	$C_6H_2Cl_2(C_3F_7)_2$	482	7.2 (2)	12.5 (2)
8	$C_6H_4ClC_3F_6OH$	296	-	3.3 (2)
9	$C_6H_3Cl(C_3F_7)_2OH$	464	1.1 (1)	4.5 (3)
10	$C_6H_3Cl_2C_3F_7OH$	330	-	1.3 (1)
11	$C_6HCl_2(C_3F_7)_2OH$	498	0.2 (1)	0.7 (1)
12	$C_6H_4Cl_2(C_3F_7)_2$	484	6.5 (3)	-
13	$C_6H_3Cl_2(C_3F_7)_3$	652	5.3 (1)	8.0 (1)
14	$C_6H_3Cl_3(C_3F_7)_3$	688	2.5 (2)	-
15	$C_6H_3Cl_2(C_3F_7)_2OH$	668	-	1.9 (1)
16	$C_6H_4ClO(CO)C_3F_7$	324	5.0 (1)	1.0 (1)
17	$C_6H_4ClC_3F_7O(CO)C_3F_7$	492	2.0 (2)	4.4 (1)
18	$C_{10}H_6Cl_2(C_3F_7)_2$	558	1.6 (1)	-
19	$C_{10}H_6Cl_3C_3F_7$	424	0.6 (1)	-
20	$C_{10}H_6Cl_3C_3F_7OH$	406	-	0.3 (1)
21	$C_{10}H_4Cl_2(C_3F_7)_2OH$	574	0.4 (1)	-
22	$C_{10}H_4Cl_3C_3F_7(OH)_2$	422	-	0.4 (1)
23	$C_{12}H_7Cl_3(C_3F_7)_2$	594	8.3 (5)	-
24	$C_{12}H_5Cl_2OC_3F_7$	404	-	0.5 (1)
25	$C_{10}H_4Cl_3O(C_3F_7)_2$	572	-	0.3 (1)

\* Остаточное содержание о-ДХБ – 1.5 %, п-ДХБ – 7.3 %.

\*\* Общее содержание идентифицированных продуктов – 77.4 % и 71.6 %.

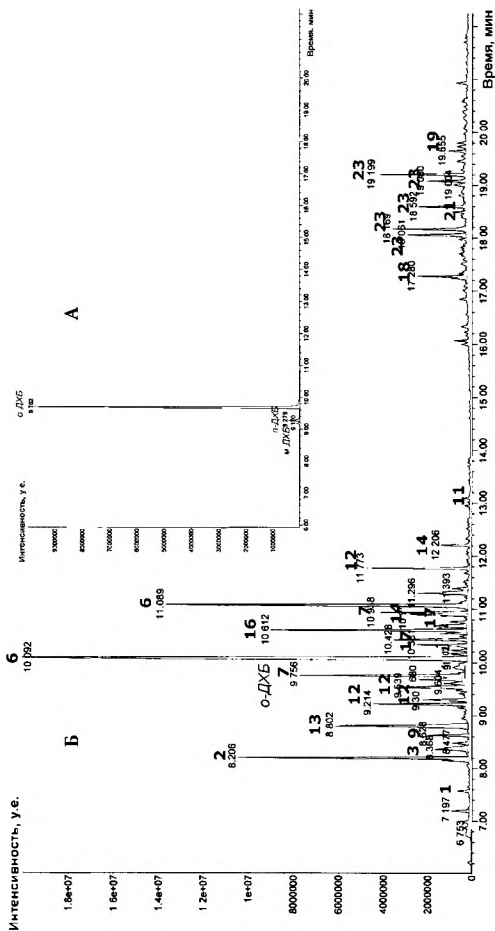


Рис. 2.58. Хроматограммы:

А – *o*-ДХБ; Б – продуктов взаимодействия *o*-ДХБ с  $C_4F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8^*$

\* Номера соединений соответствуют приведенным на схеме 2.25 и в табл. 2.82.

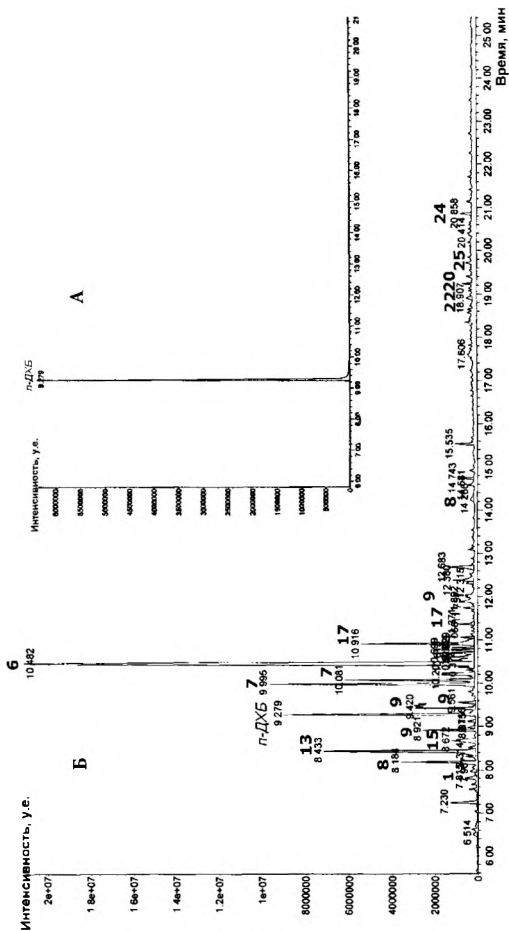


Рис. 2.59. Хроматограммы:

А – n-DXB; Б – продуктов реакции n-DXB с  $C_4F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$



Основными зарегистрированными производными являются соединения 6 и 7. Их образование аналогично направлениям, рассмотренным выше для ХБ. В случае *o*-ДХБ идентифицировано по два возможных изомера соединений 6 и 7, а для *n*-ДХБ в условиях реакции возможно образование единственного продукта 6 (1,4-дихлор-2-гептафторпропилбензола) и двух изомеров соединения 7.

Продукты 1 (для обоих ДХБ) и 2 (только для *o*-ДХБ) аналогичны структурам, образованным из ХБ. Предположить гомолиз связи  $C_{Ar}-Cl$  под действием  $C_3F_7^{\cdot}$  с последующим уходом  $Cl^{\cdot}$  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 [166], а использованные условия не способствуют его протеканию [167; 168]. Предположительно, образование монохлорированных производных 1, 2, 8, 9, 16, 17 является результатом протекания нескольких конкурирующих процессов: присоединения и/или отщепления радикальных частиц, изомеризации, диспропорционирования и т. д.

Известно, что фотолитическое иницирование частиц  $SO_4^{\cdot-}$  способствует образованию гидрокситрифторметилбензола из трифторметилбензола [148]. При этом предпочтительным направлением образования гидроксипроизводных является присоединение  $SO_4^{\cdot-}$  к ароматическому субстрату и последующая его стабилизация за счет выброса  $SO_4^{2-}$  и  $H^{\cdot}$  под действием воды. Данный вывод основан на определении констант Гаммета. В отсутствие фотолиза наиболее вероятным направлением образования гидроксипроизводных 9–11 является атака образованного *in situ*  $HO^{\cdot}$  (разд. 1.3.2) и стабилизация ароматического соединения за счет отщепления  $H^{\cdot}$ . Подобное направление представлено в исследовании [163]. Стоит отметить, что продукт 96 зарегистрирован только в реакции с *n*-ДХБ.

Производные сложнэфирного типа 16 и 17, вероятно, были образованы в результате атаки образованных *in situ* радикалов  $C_3F_7COO^{\cdot}$  по одному из углеродных атомов ароматического цикла (схема 2.21). Предположение об альтернативном двухстадийном пути (через образование фенола под действием  $HO^{\cdot}$  с последующей этерификацией перфтормасляной кислотой) несостоятельно. Генерирование перфторкарбоновой кислоты *in situ* невозможно, так как в начале процесса рН реакционной массы является сильнощелочным, а какие-либо дополнительные катализаторы этерификации в рассматриваемом процессе отсутствуют.

Маршруты образования соединений 12 аналогичны направлениям для продуктов 4 и 5 (из ХБ), а пути образования соединений 13–15 не соответствуют предложенным для ХБ направлениям (схемы 2.23, 2.24) и требуют дополнительных исследований.

Известным благоприятным маршрутом стабилизации гидроксид-циклогексанильных и арильных радикалов является их димеризация с образованием производных бифенилов [148; 164], что объясняет факт присутствия в результирующих смесях соединений 18–23. Однако среди производных 18–23 нет ни одного соединения, обладающего тем количеством атомов хлора, которое характерно для исходных дихлорбензолов.

Дихлордифенилфураны 24, 25 обнаружены в результирующих смесях только для *n*-ДХБ. Пути их образования аналогичны представленным направлениям из исследования [148], в котором зафиксировано присутствие ди(трифторметил)дифенилфурана, 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.

#### 2.4.3. Взаимодействия трихлорбензолов

Как и в случае с ХБ и ДХБ, взаимодействие смеси трихлорбензолов (ТХБ) (1,2,4- и 1,2,3-трихлорбензола) с трехкратным избытком  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$  является неселективным процессом (схема 2.26, рис. 2.60) [169]. Установлено, что конверсия смеси ТХБ ниже конверсии ХБ и ДХБ и составляет 79.8 % (табл. 2.83). Соединения 9, 11, 27, 30 представлены в продуктах одним из изомеров, остальные продукты – в виде нескольких изомеров.

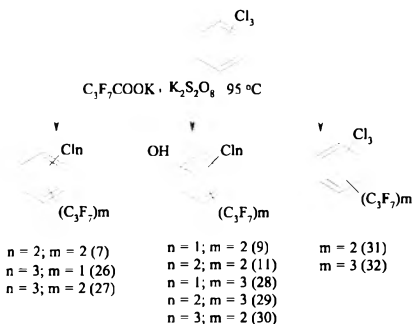


Схема 2.26. Результаты взаимодействий смеси 1,2,4- и 1,2,3-трихлорбензолов с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия

Наибольший вклад в продукты взаимодействия вносят соединения **26**, **27** (25.5 %), формально образованные в результате отщепления одного и двух атомов водорода соответственно в виде  $H^\bullet$  под действием  $C_3F_7^\bullet$  радикалов [161]. Наличие пяти изомеров соединения **26** позволяет предположить высокие индексы реакционной способности незамещенных углеродных атомов в ТХБ.

Изомерные продукты **7** представляют собой соединения с уменьшенным количеством атомов хлора по сравнению с исходными ТХБ. 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 **7** – это результат протекания в реакционной массе нескольких конкурирующих процессов.

Соединения **9**, **11**, **28–30** являются структурами с уменьшенным количеством атомов хлора и вносят наименьший вклад в количественный состав выделенной смеси (10.1 %). Пути их образования аналогичны представленным для продуктов **8–11**, полученных в реакции с ДХБ.

Выводы о неароматичности соединений **31**, **32** подтверждаются данными ГХ-МС и аналогичны заключениям для продуктов **4** и **5**, образованных из ХБ.

Выше нами выдвигалось предположение об образовании циклогексациенильных производных как результата атаки второго  $C_3F_7^\bullet$  радикала по атому углерода, находящегося между углеродными атомами с  $Cl$ - и  $C_3F_7$ -заместителями [161]. При этом из-за специфического размещения уходящей группы между атомом хлора и сравнительно объемным  $C_3F_7$ -заместителем [58] уход  $H^\bullet$  становится невозможным, и поэтому образуется циклогексациеновая структура как результат диспропорционирования. Исходя из этого в случае смеси ТХБ образование производных **31**, **32** возможно лишь из 1,2,4-ТХБ. Как и в случае с ХБ, фрагментация производных на основе 1,3- и 1,4-циклогексациенов в условиях ГХ-МС подобна, и поэтому необходимо учитывать процесс вероятной изомеризации двойных связей в соединениях **31**, **32**.

Идентификация всех продуктов взаимодействия смеси ТХБ 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 [161].

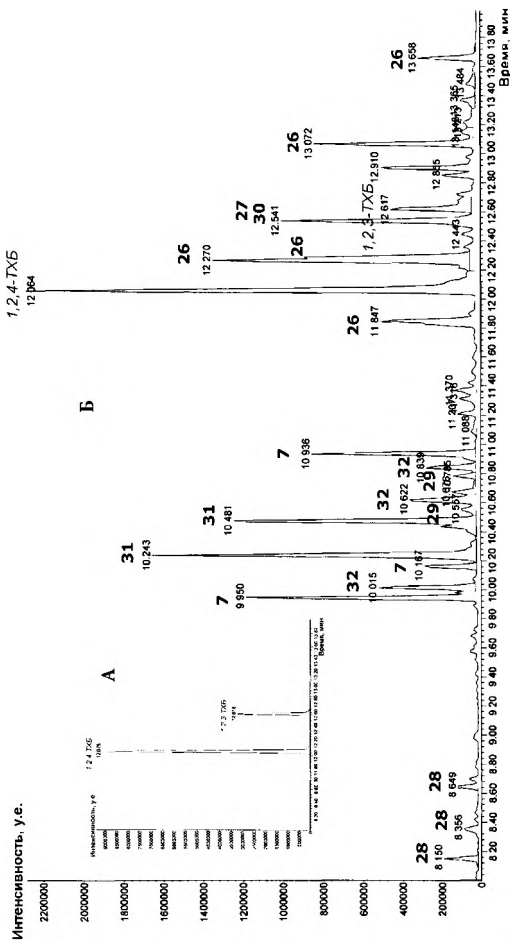


Рис. 2.60. Хроматограммы:  
А – смеси трихлорбензолов; Б – продуктов взаимодействия смеси трихлорбензолов с  $C_4F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8^*$

• Номера соединений соответствуют приведенным на схеме 2.26 и в табл. 2.83

Таблица 2.83

**Оценка содержания идентифицированных продуктов  
взаимодействия смеси трихлорбензолов (1,2,4- и 1,2,3-ТХБ)  
с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$ \***

Шифр продукта	Структурная формула	Молекулярный ион, m/z	Содержание, % <sup>††</sup> (число изомеров)
7	$C_6H_2Cl_3(C_2F_5)_3$	482	12.5 (3)
26	$C_6H_2Cl_4C_2F_5$	348	22.6 (5)
27	$C_6HCl_4(C_2F_5)_3$	516	2.9 (1)
9	$C_6H_3Cl(C_2F_5)_3OH$	464	0.6 (1)
11	$C_6HCl_3(C_2F_5)_2OH$	498	0.6 (1)
28	$C_6HCl_4(C_2F_5)_2OH$	632	2.1 (3)
29	$C_6Cl_4(C_2F_5)_3OH$	666	3.9 (3)
30	$C_6Cl_4(C_2F_5)_2OH$	532	2.9 (1)
31	$C_6H_3Cl_2(C_2F_5)_2$	518	16.0 (2)
32	$C_6H_2Cl_3(C_2F_5)_3$	686	7.0 (3)

\* Остаточное содержание смеси 1,2,4- и 1,2,3-ТХБ составляет 20.2 %.

\*\* Общее содержание идентифицированных продуктов 71.1 %.

#### 2.4.4. Взаимодействия тетра- и пентахлорбензолов

Смесь тетрахлорбензолов (ТеХБ) (1,2,3,4- и 1,2,4,5-тетрахлорбензол) во взаимодействии с  $K_2S_2O_8$  в присутствии  $C_3F_7COOK$  проявляет еще более низкую конверсию (37.8 %) (рис. 2.61, табл. 2.84) и иную реакционную способность по сравнению с ТХБ: кроме производных моноклорного типа, в продуктах реакции присутствуют соединения группы бифенила 38–43 (схема 2.27) [169]. Полученные из ТеХБ соединения 27 и 30 являются аналогичными по структуре продуктам 27 и 30, синтезированным из смеси ТХБ, однако представлены в результирующих продуктах в виде четырех и семи изомеров соответственно. Продукты 11 аналогичны соединениям 11, образованным из смеси ТХБ или из индивидуальных *o*- и *n*-ДХБ (см. схему 2.26 и схему 2.25 соответственно), и представлены в виде четырех изомеров. Соединения 28, 33, 36, 37, 39 присутствуют в результирующих смесях в виде одного изомера, остальные продукты реакции – в виде групп изомеров. Дополнительные объяснения о путях образования продуктов схемы 2.27 не требуется, они представлены выше.

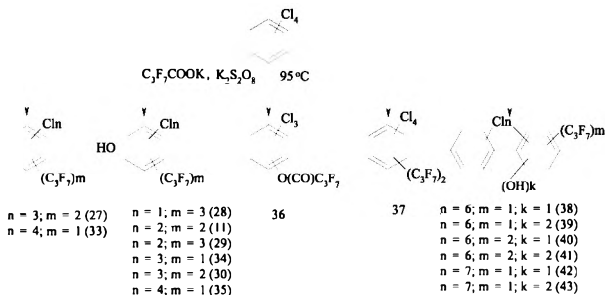


Схема 2.27. Результаты взаимодействий смеси 1,2,3,4- и 1,2,4,5-тетрахлорбензолов с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия

Отметим также, что пентахлорбензол (ПeХБ), присутствующий в смеси ТeХБ в качестве примеси, в условиях реакции трансформации не подвергается.

Таким образом, взаимодействие полихлорбензолов с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$  показывает, что с увеличением количества атомов хлора в ароматическом цикле конверсия хлорорганических субстратов уменьшается. Все проведенные процессы не являются селективными, а основным направлением, протекающим в условиях реакции, можно считать фторалкилирование полихлорбензолов. Подобное направление нельзя считать стандартным, поскольку оно реализуется в водной среде без применения специфического катализа с участием солей переходных металлов.

Очевидно, что результаты взаимодействия различных ПХБ с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$  должны быть аналогичными в соответствии с количеством атомов хлора в исходном субстрате.

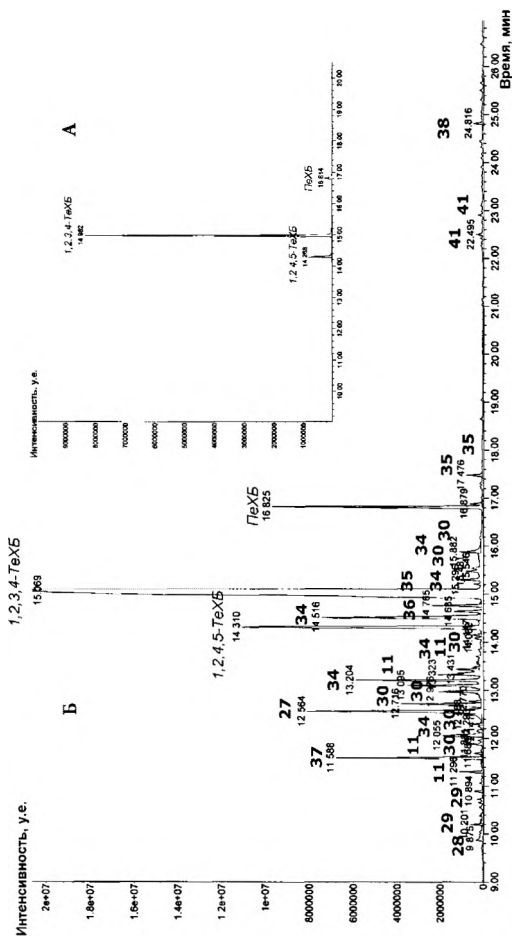


Рис. 2.61. Хроматограммы:

А – смеси тетрахлорбензолов; Б – продуктов взаимодействия смеси тетрахлорбензолов с  $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOK}$  в присутствии  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8^*$

\* Номера соединений соответствуют приведенным на схеме 2.27 и в табл. 2.84.

Таблица 2.84

**Оценка содержания идентифицированных продуктов  
взаимодействия смеси тетрахлорбензов (1,2,3,4- и 1,2,4,5-ТхБ)  
с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$ \***

Шифр продукта	Структурная формула	Молекулярный ион, m/z	Содержание, %** (число изомеров)
27	$C_6HCl(C_3F_7)_2$	516	4.7 (4)
33	$C_6HClC_3F_7$	382	5.6 (1)
28	$C_6HCl(C_3F_7)_2OH$	632	0.2 (1)
11	$C_6HCl_2(C_3F_7)_2OH$	498	4.0 (4)
29	$C_6Cl_2(C_3F_7)_2OH$	666	0.9 (6)
30	$C_6Cl_3(C_3F_7)_2OH$	532	6.5 (7)
34	$C_6HCl_2C_3F_7OH$	364	2.3 (3)
35	$C_6Cl_3C_3F_7OH$	398	1.7 (2)
36	$C_6H_2Cl_2O(CO)C_3F_7$	392	0.4 (1)
37	$C_6H_2Cl_3(C_3F_7)_2$	552	2.9 (1)
38	$C_{11}H_2Cl_6C_3F_7OH$	542	0.4 (4)
39	$C_{12}HCl_6C_3F_7(OH)_2$	558	0.1 (1)
40	$C_{12}HCl_6(C_3F_7)_2OH$	710	0.1 (3)
41	$C_{12}Cl_6(C_3F_7)_3(OH)_2$	726	0.6 (6)
42	$C_{11}HCl_7C_3F_7OH$	576	0.2 (3)
43	$C_{12}Cl_7C_3F_7(OH)_2$	592	0.1 (2)

\* Остаточное содержание тетрахлорбензолов составляет 62.2 %.

\*\* Общее содержание идентифицированных продуктов 30.7 %.

#### 2.4.5. Взаимодействия монохлорбифенилов

Монохлорированные бифенилы являются компонентами некоторых коммерческих смесей ПХБ, например, марки «Клофен А 30» [170]. По сути, их структура аналогична ХБ и содержит электронодонорный фенильный заместитель. Для установления сходства и различий в реакционной способности ХБ и монохлорбифенилов было проведено взаимодействие синтезированного 3-хлорбифенила (ПХБ 2) (схема 2.1, табл. 2.1) с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$ .



Из литературы известен пример исчерпывающей минерализации 2-хлорбифенила (ПХБ 1) под действием  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , инициированного ионами  $\text{Fe}^{2+}$  из пероксимоносульфата ( $\text{KHSO}_5$ ), взятого в большом избытке (схема 2.28) [171].

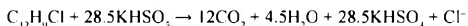


Схема 2.28. Исчерпывающая минерализация 2-хлорбифенила (ПХБ 1) под действием пероксимоносульфата

Анализ смеси продуктов взаимодействия моноклорбифенила ПХБ 2 с девятикратным избытком  $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOK}$  в присутствии  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  показывает, что этот конгенер в условиях реакции подвергается исчерпывающей конверсии (схема 2.29, рис. 2.62, табл. 2.85). Посредством ГХ-МС было идентифицировано восемь типов производных, основными из которых являются хлор[ди(гептафторпропил)]бифенилы 45, как и в случае с ХБ [161]. Все синтезированные продукты 44–51 представляют собой группы изомеров. Важным является факт обнаружения в продуктах взаимодействия нехлорированных производных 47 и 48, токсичность которых, очевидно, ниже хлорароматических аналогов.

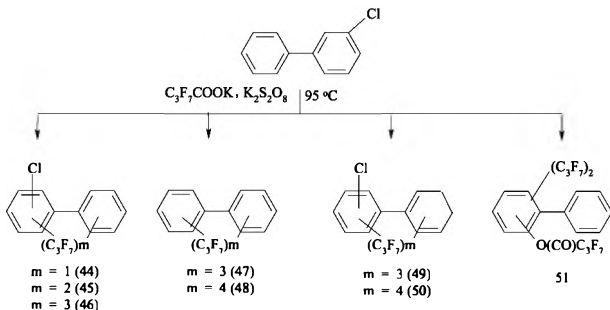


Схема 2.29. Результаты взаимодействия 3-хлорбифенила (ПХБ 2) с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия

По результатам можно заключить, что реакционная способность моноклорированного конгенера ПХБ 2 аналогична активности ХБ.

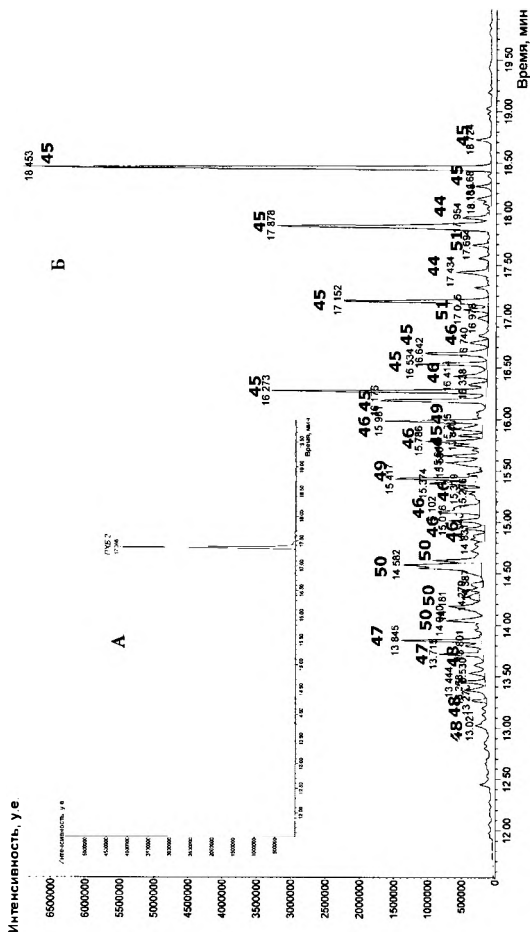


Рис. 2.62. Хроматограммы:

А – ПХБ 2; Б – продуктов взаимодействия ПХБ 2 с  $C_2F_5COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$ .

\* Номера соединений соответствуют приведенным на схеме 2.29 и в табл. 2.85

Таблица 2.85

**Оценка содержания идентифицированных продуктов  
взаимодействия моноклорбифенила (ПХБ 2) с  $C_3F_7COOK$   
в присутствии  $K_2S_2O_8$ \***

Шифр продукт	Структурная формула	Молекулярный ион, m/z	Содержание, % ** (число изомеров)
44	$C_{12}H_8ClC_3F_7$	356	2.3 (2)
45	$C_{12}H_7Cl(C_3F_7)_2$	524	45.4 (10)
46	$C_{12}H_6Cl(C_3F_7)_3$	692	12.9 (8)
47	$C_{12}H_5(C_3F_7)_4$	658	4.1 (2)
48	$C_{12}H_4(C_3F_7)_5$	826	1.3 (3)
49	$C_{12}H_8Cl(C_3F_7)_3$	694	3.7 (2)
50	$C_{12}H_7Cl(C_3F_7)_4$	862	9.3 (4)
51	$C_{12}H_7(C_3F_7)_2O(CO)C_3F_7$	702	1.4 (2)

\* Наблюдается исчерпывающая конверсия ПХБ 2.

\*\* Общее содержание идентифицированных продуктов 80.4 %.

#### 2.4.6. Взаимодействия дихлорбифенилов

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

– смесь А, состоящая из 2,5- (ПХБ 9), 2,3- (ПХБ 5) и 3,4-дихлорбифенила (ПХБ 12) (оба атома хлора расположены в одном ароматическом кольце бифенильной структуры);

– смесь Б, состоящая из 2,4'- (ПХБ 8), 3,4'- (ПХБ 13) и 4,4'-дихлорбифенила (ПХБ 15) (во всех трех конгенерах два атома хлора расположены в разных ароматических циклах) (схема 2.1, табл. 2.1).

Структуры продуктов, выделенных после взаимодействия смесей А и Б с восьмикратным избытком  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$ , представлены на схеме 2.30.

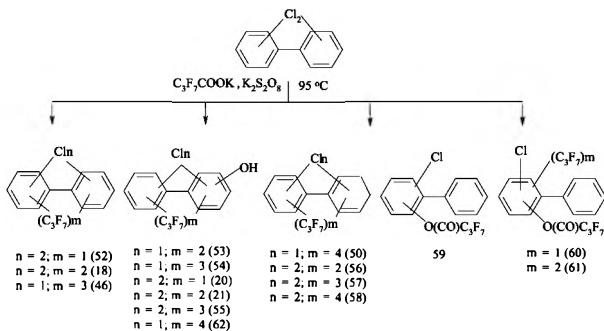


Схема 2.30. Результаты взаимодействия смесей дихлорбифенилов с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия

В обеих сериях зафиксировано отсутствие полной конверсии дихлорбифенилов: в смеси А обнаружено 6.40 % исходных соединений, а в смеси Б – 9.27 % (рис. 2.63, 2.64, табл. 2.86). Все зарегистрированные продукты представляют собой смеси изомеров, за исключением индивидуальных соединений 46 и 56. Как и прежде, наибольший вклад в состав выделенных смесей вносят продукты перфторалкилирования, как и в случае *o*- и *n*-ДХБ. По итогам взаимодействий смесей А и Б с  $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOK}$  в присутствии  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  установлено, что реакционная способность дихлорбифенилов аналогична реакционной способности ДХБ.

Отметим, что ни одного продукта фуранового или диоксинового типа в серии реакций с участием дихлорбифенилов – смесей А и Б – не обнаружено.



Рис. 2.63. Хроматограммы:

A – смеси A; B' – продукты взаимодействия смеси A с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8^*$

\* Номера соединений соответствуют приведенным на схеме 2.30 и в табл. 2.86.



Таблица 2.86

**Оценка содержания идентифицированных продуктов  
взаимодействия дихлорбифенилов (смеси А и Б)  
с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$ \***

Шифр продукта	Структурная формула	Молекулярный ион m/z	Содержание, %** (число изомеров)	
			смесь А	смесь Б
52	$C_{12}H_7Cl_2C_3F_7$	390	20.4 (5)	12.3 (7)
18	$C_{12}H_6Cl_2(C_3F_7)_2$	558	1.7 (3)	10.9 (8)
46	$C_{12}H_6Cl(C_3F_7)_4$	692	–	1.5 (1)
53	$C_{12}H_6Cl(C_3F_7)_2OH$	540	5.6 (4)	–
54	$C_{12}H_5Cl(C_3F_7)_3OH$	708	6.1 (7)	–
20	$C_{12}H_6Cl_2C_3F_7OH$	406	2.3 (4)	–
21	$C_{12}H_5Cl_2(C_3F_7)_2OH$	574	6.0 (7)	–
55	$C_{12}H_5Cl_3(C_3F_7)_2OH$	742	4.6 (6)	–
50	$C_{12}H_7Cl(C_3F_7)_4$	862	–	0.9 (1)
56	$C_{12}H_6Cl_2(C_3F_7)_2$	560	1.5 (1)	–
57	$C_{12}H_7Cl_2(C_3F_7)_3$	728	0.6 (1)	2.6 (2)
58	$C_{12}H_6Cl_2(C_3F_7)_4$	896	–	10.1 (8)
59	$C_{12}H_6ClO(CO)C_3F_7$	400	18.5 (4)	7.3 (4)
60	$C_{12}H_6ClC_3F_7O(CO)C_3F_7$	568	10.8 (5)	15.6 (10)
61	$C_{12}H_6Cl(C_3F_7)_2O(CO)C_3F_7$	736	–	0.9 (2)
62	$C_{12}H_5Cl(C_3F_7)_3OH$	876	–	3.5 (2)

\* Остаточное содержание смеси А составляет 6.4 %, смеси Б – 9.3 %.

\*\* Общее содержание идентифицированных продуктов – 78.1 % (смесь А) и 65.6 % (смесь Б).

### 2.4.7. Взаимодействия трихлорбифенилов

Для установления реакционной способности трихлорированных конгенов ПХБ было исследовано взаимодействие с синтезированными 2,4,5-трихлорбифенилом (ПХБ 29) и 2,5,4'-трихлорбифенилом (ПХБ 31) с расположением атомов хлора либо в одном, либо в обоих ароматических циклах соответственно (схема 2.1, табл. 2.1).

По результатам взаимодействия ПХБ 29 было установлено, что конверсия исходного конгенера составляет 43.5 % (табл. 2.87), продукты взаимодействия представлены на схеме 2.31, на рис. 2.65 – хроматограммы ПХБ 29 (А) и результирующей смеси продуктов (Б).

По результатам взаимодействия ПХБ 31 в аналогичных условиях установлено, что его конверсия составляет 8.7 %, а в качестве продуктов зарегистрированы только производные **64** и **65** с содержанием 2.1 % и 2.4 % соответственно, представляющие собой продукты с уменьшенным количеством атомов хлора по сравнению с исходным ПХБ 31 (схема 2.31, рис. 2.66, табл. 2.87).

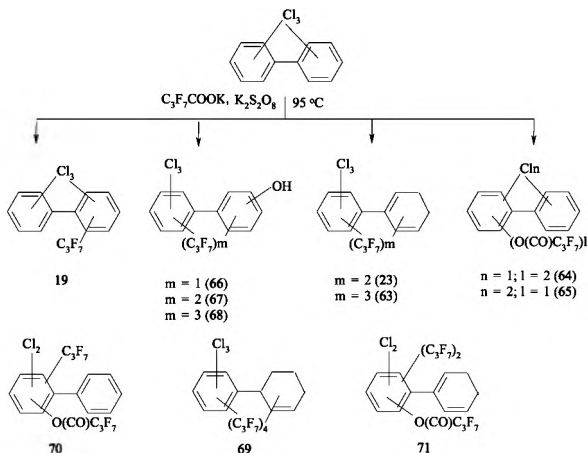


Схема 2.31. Результаты взаимодействия 2,4,5-трихлорбифенила (ПХБ 29) и 2,5,4'-трихлорбифенила (ПХБ 31) с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия



Таблица 2.87

**Оценка содержания идентифицированных продуктов  
взаимодействия трихлорбифенилов (ПХБ 29 и ПХБ 31)  
с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$ \***

Шифр продукта	Структурная формула	Молекуляр- ный ион, m/z	Содержание, % ** (число изомеров)	
			ПХБ-29	ПХБ-31
19	$C_{17}H_6Cl_3C_3F_7$	424	8.8 (2)	–
23	$C_{12}H_7Cl_3(C_3F_7)_2$	594	6.0 (3)	–
63	$C_{12}H_6Cl_3(C_3F_7)_4$	762	2.2 (2)	–
64	$C_{13}H_7Cl(O(CO)C_3F_7)_2$	612	0.4 (1)	2.1 (1)
65	$C_{12}H_7Cl_2O(CO)C_3F_7$	434	8.0 (3)	2.4 (1)
66	$C_{12}H_5Cl_3C_3F_7OH$	440	0.4 (1)	–
67	$C_{12}H_4Cl_3(C_3F_7)_2OH$	608	1.0 (3)	–
68	$C_{12}H_3Cl_3(C_3F_7)_3OH$	776	3.0 (4)	–
69	$C_{12}H_4Cl_3(C_3F_7)_4$	932	5.1 (6)	–
70	$C_{12}H_6Cl_2C_3F_7O(CO)C_3F_7$	602	3.0 (5)	–
71	$C_{12}H_5Cl_3(C_3F_7)_2O(CO)C_3F_7$	772	2.0 (3)	–

\* Остаточное содержание ПХБ-29 составляет 56.9 %, ПХБ-31 – 91.3 %.

\*\* Общее содержание идентифицированных продуктов – 39.9 % (из ПХБ-29) и 4.5 % (из ПХБ-31).



Рис. 2.65. Хроматограммы:  
А – ПХБ 29; Б – продуктов взаимодействия ПХБ 29 с  $C_4F_9COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$ .

\* Номера соединений соответствуют приведенным на схеме 2.31 и в табл. 2.87.

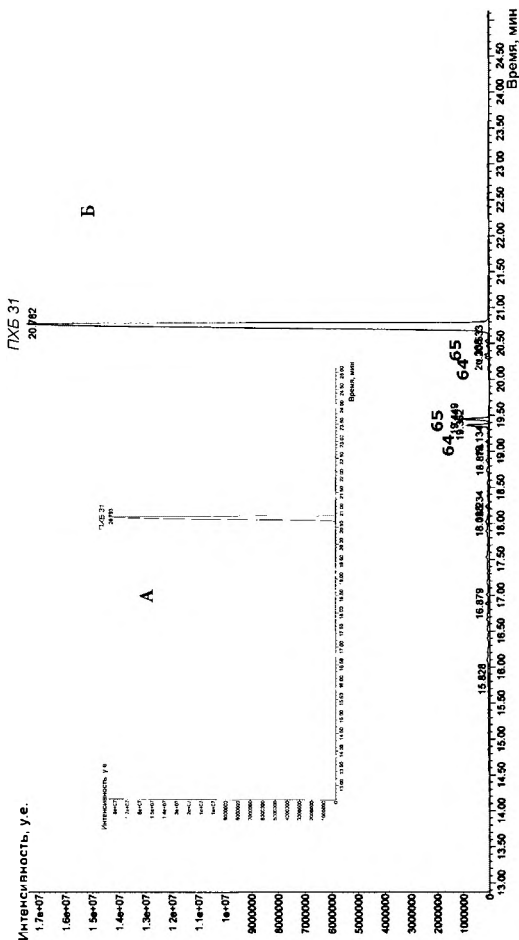


Рис. 2.66. Хроматограммы:  
 А – ПХБ 31; Б – продукты взаимодействия ПХБ 31 с  $\text{C}_4\text{F}_7\text{COOK}$  в присутствии  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8^*$

\* Номера соединений соответствуют приведенным на схеме 2.31 и в табл. 2.87.

#### 2.4.8. Взаимодействия смесей «Трихлорбифенил» и «Совол»

После идентификации продуктов, образованных во взаимодействии смеси «Трихлорбифенил» с семикратным избытком  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$ , было установлено, что эта смесь конгенов ПХБ обладает низкой конверсией (10.9 %), а основными продуктами являются соединения **64**, **65**, **72** и **73** (4.1 %), представляющие собой сложные эфиры (схема 2.32, табл. 2.88, рис. 2.67) [169].

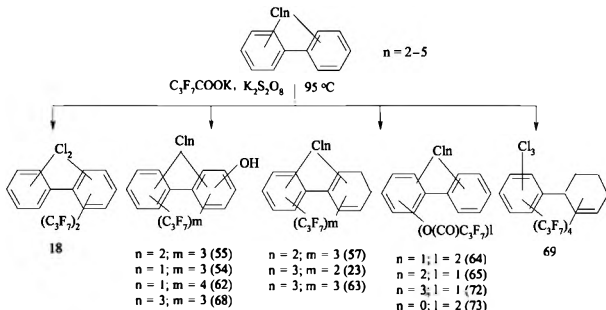


Схема 2.32. Результаты взаимодействия конгенов смеси «Трихлорбифенил» с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия

Доля продуктов только перфторалкилирования **18** сравнительно мала (0.4 %). В результирующей смеси присутствуют также соединения циклогексациенильного типа **57**, **23**, **63** и гидроксипроизводные **54**, **55**, **62**, **68**. Кроме того, зарегистрированы производные с двумя восстановленными С–С связями и четырьмя перфторпропильными группами **69**.

Единственным предположением, которым можно объяснить низкую реакционную способность смеси «Трихлорбифенил», является специфичность строения конгенов, входящих в состав данной смеси. Во всех три- и тетрахлорбифенилах смеси «Трихлорбифенил» атомы хлора находятся в обоих ароматических циклах (табл. 2.3) [10]. Выше было показано, что реакционная способность дихлорбифенилов и трихлорбифенилов, содержащих все атомы хлора в одном кольце, выше, чем у конгенов, содержащих атомы хлора в обоих ароматических циклах.

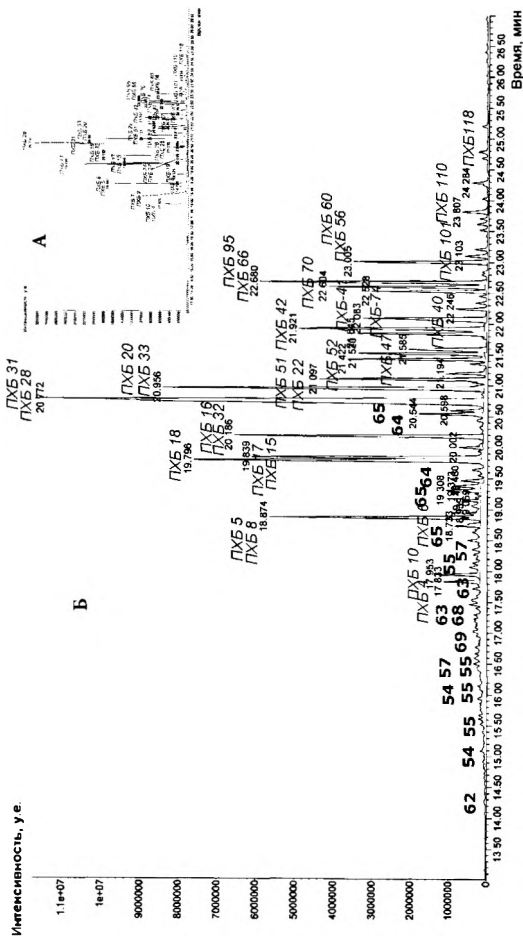


Рис. 2.67. Хроматограммы:

(А) – смеси «Трихлорбифенил»; (Б) – продуктов взаимодействия смеси «Трихлорбифенил» с  $C_{12}F_5COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$ .

\* Номера соединений соответствуют приведенным на схеме 2.32 и в табл. 2.88.

Попытки вовлечения смеси «Совол» в аналогичное взаимодействие остались безуспешными: после взаимодействия с пятикратным избытком  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$  не было зарегистрировано ни одного продукта реакции.

Таблица 2.88

**Оценка содержания идентифицированных продуктов взаимодействия технической смеси «Трихлорбифенил» с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$ \***

Шифр продукта	Структурная формула	Молекулярный ион, m/z	Содержание, % ** (число изомеров)
18	$C_{13}H_6Cl_2(C_3F_7)_2$	558	0.4 (3)
57	$C_{12}H_7Cl_2(C_3F_7)_1$	728	0.1 (1)
23	$C_{12}H_7Cl_1(C_3F_7)_2$	594	0.7 (1)
63	$C_{12}H_6Cl_4(C_3F_7)_1$	762	0.4 (2)
55	$C_{12}H_1Cl_2(C_3F_7)_1OH$	742	0.9 (5)
54	$C_{12}H_1Cl(C_3F_7)_1OH$	708	0.2 (2)
62	$C_{12}H_1Cl(C_3F_7)_1OH$	876	0.03 (1)
68	$C_{12}H_1Cl_1(C_3F_7)_1OH$	776	0.3 (4)
64	$C_{12}H_7Cl(O(CO)C_3F_7)_2$	612	1.8 (4)
65	$C_{12}H_2Cl_2O(CO)C_3F_7$	434	1.4 (6)
72	$C_{12}H_6Cl_1O(CO)C_3F_7$	468	0.1 (1)
73	$C_{12}H_8(O(CO)C_3F_7)_2$	578	0.8 (1)
69	$C_{12}H_7Cl_1(C_3F_7)_1$	932	0.4 (6)

\* Остаточное содержание непрореагировавших конгенов ПХБ составляет 89.1 %.

\*\* Общее содержание идентифицированных продуктов составляет 7.5 %.

#### 2.4.9. Особенности масс-спектров производных, синтезированных в реакциях радикального типа

Основными продуктами взаимодействия полихлорированных бензолов и бифенилов с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$  являются гептафторпропильные производные различных классов. Всего зарегистрировано 73 типа производных (рис. Б.234–Б.295, прил. Б).

В масс-спектрах полученных продуктов фрагментация молекулярных ионов и образование осколочных ионов соответствуют основным законам масс-спектрометрии.

В масс-спектрах всех идентифицированных соединений присутствуют пики молекулярных ионов различной относительной интенсивности (от 10 до 100 %). Также во всех масс-спектрах регистрируются пики ионов  $[M - F]^+$  и  $[M - HF_2]^+$  и пики ионов, характерные для распада перфторалкильной группы, –  $[C_3F_7]^+$ ,  $[C_2F_5]^+$ ,  $[CF_3]^+$ .

В масс-спектрах производных полихлор(гептафторпропил)бензолов 1, 2, 3, 6, 7, 26, 27, 33 и полихлор(гептафторпропил)бифенилов 18, 19, 24, 25, 44, 45, 46, 47, 48, 52 базовым пиком является пик иона  $[M - C_2F_5]^+$  (табл. 2.89–2.91). Пики других ионов имеют низкую относительную интенсивность (до 10 %). С увеличением числа  $C_3F_7$ -групп в структурах соединений дальнейший распад молекулярных ионов происходит путем последовательного отрыва всех перфторалкильных групп, и только затем происходит уход атомов Cl.

В масс-спектрах полихлор(гептафторпропил)циклогексadiens 4, 5, 12, 13, 14, 15, 31, 32 и полихлор(гептафторпропил)фенилциклогексadiens 23, 37, 49, 50, 56, 57, 58, 63, 69 высокоинтенсивным или базовым пиком является пик иона  $[M - C_3F_7]^+$  (табл. 2.92–2.96). Пик иона  $[M - C_3F_7]^+$  имеет очень низкую относительную интенсивность или может отсутствовать. Пики ионов  $[C_3F_7]^+$ ,  $[C_2F_5]^+$ ,  $[CF_3]^+$  обладают высокой интенсивностью, а в ряде случаев пик иона  $[C_3F_7]^+$  является базовым.

Для (гидрокси)полихлор(гептафторпропил)производных бензолов 8, 9, 10, 11, 28, 29, 30, 34, 35 и (гидрокси)полихлор(гептафторпропил)производных бифенилов 20, 21, 22, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 53, 54, 55, 62, 66, 67, 68 пик иона  $[M - C_2F_5]^+$  в масс-спектрах в основном является базовым (табл. 2.97–2.99). Для подобных производных, содержащих две и более  $C_3F_7$ -группы, характеристичным пиком является пик иона  $[M - 119-166]$ , который может соответствовать отрыву групп  $[M - 2C_2F_5 - F - CO]$ .

В масс-спектрах производных, содержащих сложнэфирную  $C_3F_7C(O)O$ -группу 16, 17, 36, 51, 59, 60, 61, 64, 65, 70, 71, 72, 73, присутствуют пики ионов  $[M - COC_3F_7]^+$ , причем в некоторых случаях эти пики являются базовыми (табл. 2.100–2.103). В масс-спектрах производных, в структурах которых одновременно присутствуют и  $C_3F_7$ -, и  $C_3F_7C(O)O$ -заместители, сначала происходит отрыв  $C_2F_5$ -группы в случае соединений 36, 70 или  $C_3F_7$ -группы для соединения 71, а затем – отрыв  $C_3F_7C(O)O$ -группы.

Таблица 2.89

Данные масс-спектров продуктов со структурой

$\text{Cl}_n$

$(\text{C}_3\text{F}_7)_m$

Ион	m/z, интенсивность, % (шифр продукта)							
	n = 1; m = 1 1 <sup>a</sup>	n = 2; m = 1 6 <sup>a</sup>	n = 3; m = 1 26 <sup>a</sup>	n = 4; m = 1 33 <sup>a</sup>	n = 1; m = 2 2 <sup>a</sup>	n = 2; m = 2 7 <sup>a</sup>	n = 3; m = 2 27 <sup>a</sup>	n = 1; m = 3 3 <sup>a</sup>
M	280/22	314/35	348/23	382/23	448/14	482/21	516/28	616/4
M - F	261/14	295/2	329/2	-	429/7	463/13	497/5	597/10
M - HF	-	-	-	362/3	-	-	-	-
M - HF <sub>2</sub>	241/1	275/2	309/3	343/1	409/2	443/3	-	-
M - CF <sub>3</sub>	211/2	245/1	279/1	313/1	379/1	413/1	-	547/1
M - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	161/100	195/100	229/100	263/100	329/100	363/100	397/100	497/100
M - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - F	-	-	-	-	310/1	343/12	-	-
M - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - Cl	126/7	160/6	194/12	228/5	-	-	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	111/5	-	179/3	-	-	-	-	-
M - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - 2Cl	-	125/12	159/13	193/11	-	-	-	-
M - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - 3Cl	-	-	-	158/1	-	-	-	-
M - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - 4Cl	-	-	-	123/4	-	-	-	-
M - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - 4Cl - F	-	-	-	104/5	-	-	-	-



Окончание табл. 2.89

Ион	m/z, интенсивность, % (шифр продукта)									
	n = 1; m = 1 1 <sup>a</sup>	n = 2; m = 1 6 <sup>a</sup>	n = 3; m = 1 26 <sup>a</sup>	n = 4; m = 1 33 <sup>a</sup>	n = 1; m = 2 2 <sup>a</sup>	n = 2; m = 2 7 <sup>a</sup>	n = 3; m = 2 27 <sup>a</sup>	n = 1; m = 3 3 <sup>a</sup>		
M - C <sub>4</sub> F <sub>7</sub> - HCl	75/6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - 2Cl	-	75/5	109/6	-	-	-	-	-	-	-
M - C <sub>4</sub> F <sub>7</sub> - 4Cl	-	-	-	73/1	-	-	-	-	-	-
M - 2C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	-	-	-	-	210/52	244/61	278/61	378/7	-	-
M - 2C <sub>3</sub> F <sub>5</sub> - Cl	-	-	-	-	-	-	-	343/2	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>5</sub> - C <sub>4</sub> F <sub>7</sub>	-	-	-	-	160/5	-	-	-	-	-
M - 2C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - 2Cl	-	-	-	-	-	174/7	208/9	-	-	-
M - 2C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - 2Cl <sup>b</sup> - Cl	-	-	-	-	-	-	-	205/4	-	-
M - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - C <sub>4</sub> F <sub>7</sub> - 2Cl	-	-	-	-	-	124/4	-	-	-	-
M - 2C <sub>3</sub> F <sub>5</sub> - 2Cl	-	-	-	-	-	74/2	-	-	-	-
M - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - C <sub>4</sub> F <sub>7</sub> - Cl	-	-	-	-	125/6	-	-	-	-	-
C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	-	-	-	-	169/3	169/9	169/9	169/2	-	-
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	-	119/2	119/5	119/2	119/5	119/7	119/3.1	119/1	-	-
CF <sub>3</sub>	69/3	69/6	69/6	69/6	69/6	69/11	69/15	69/4	-	-

<sup>a</sup> Соединения представлены: а - на схеме 2.22; б - на схеме 2.25; в - на схеме 2.26; г - на схеме 2.27.

Таблица 2.90

Данные масс-спектров продуктов\* со структурой



O

Ион	m/z / интенсивность, % (шифр продукта)	
	n = 2; m = 1 24	n = 2; m = 2 25
M	404/45	572/58
M - F	385/3	-
M - Cl - CF	-	506/8
M - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	285/100	453/100
M - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - 2Cl - HCO	186/11	-
M - 2C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	-	334/20
M - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - Cl	-	249/8
C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	169/6	169/23
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	119/1	119/11
CF <sub>3</sub>	69/14	69/39

\*Соединения представлены на схеме 2.25.

Таблица 2.91

## Данные масс-спектров продуктов со структурой

 $\text{Cl}_n$  $(\text{C}_2\text{F}_3)_m$ 

Ион	m/z / интенсивность, % (шифр продукта)							
	n = 1; m = 1 44'	n = 2; m = 1 52 <sup>в</sup>	n = 3; m = 1 19'	n = 1; m = 2 45'	n = 2; m = 2 18''	n = 0; m = 3 47''	n = 1; m = 3 46'	n = 0; m = 4 48'
M	356/29	390/57	424/48	524/20	558/28	658/11	692/11	826/13
M - F	337/2	371/3	405/4	505/5	539/5	639/6	673/5	807/12
M - HF <sub>2</sub>	-	351/2	-	485/1	519/3	619/2	653/1	787/3
M - C <sub>2</sub> F <sub>8</sub>	237/100	271/100	305/100	405/100	439/100	539/100	573/100	707/100
M - C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> - HF	-	-	-	-	-	-	554/1	687/6
M - C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> - HCl	201/18	235/5	269/5	369/1	-	-	-	-
M - C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> - 2Cl	-	201/20	235/34	-	-	-	-	-
M - C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> - ClF <sub>3</sub> - F	-	-	-	317/3	-	-	485/2	-
M - C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> - 2Cl - HCl	-	-	199/9	-	-	-	-	-
M - 2C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	-	-	-	286/31	320/22	-	454/7	-

Окончание табл. 2.91

Ион	m/z / интенсивность, % (шифр продукта)								
	n = 1; m = 1 44'	n = 2; m = 1 52''	n = 3; m = 1 19''	n = 1; m = 2 45'	n = 2; m = 2 18'	n = 0; m = 3 47'	n = 1; m = 3 46'	n = 0; m = 4 48'	
M - 2C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - HCl	-	-	-	250/4	-	-	419/5	-	
M - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - C <sub>4</sub> F <sub>7</sub>	-	-	-	-	-	370/2	-	-	
M - 2C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - C <sub>4</sub> F <sub>7</sub>	-	-	-	-	-	-	-	419/15	
M - 2C <sub>4</sub> F <sub>7</sub> - F	-	-	-	-	-	301/11	-	-	
M - C <sub>4</sub> F <sub>7</sub> - 2Cl	-	151/5	-	-	-	-	-	-	
M - 3C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - Cl	-	-	-	-	-	-	300/9	-	
M - 3C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - F	-	-	-	-	-	282/5	-	-	
M - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - C <sub>4</sub> F <sub>7</sub> - Cl	-	-	-	201/9	235/12	-	-	-	
M - 2C <sub>4</sub> F <sub>7</sub> - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	-	-	-	-	-	201/2	-	-	
C <sub>4</sub> F <sub>7</sub>	169/1	-	-	-	-	169/2	169/2	169/52	
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	119/5	119/1	119/6	119/1	-	119/2	119/1	119/8	
CF <sub>3</sub>	69/5	69/3	69/5	69/2	-	69/6	69/3	69/39	

\* Соединения представлены: а - на схеме 2.29; б - на схеме 2.30; в - на схеме 2.25.

Таблица 2.92

## Данные масс-спектров продуктов со структурой

 $\text{Cl}_n$  $(\text{C}_3\text{F}_7)_m$ 

Ион	m/z / интенсивность, % ( шифр продукта)						
	n = 2; m = 2 12 <sup>a</sup>	n = 3; m = 2 31 <sup>b</sup>	n = 1; m = 3 4 <sup>c</sup>	n = 2; m = 3 13 <sup>d</sup>	n = 3; m = 3 32 <sup>e</sup>	n = 1; m = 4 5 <sup>f</sup>	n = 4; m = 2 37 <sup>g</sup>
M	484/6	518/23	618/19	652/12	686/4	786/2	552/6
M - F	465/4	499/10	599/12	633/6	667/2	767/5	533/32
M - HF <sub>2</sub>	-	-	579/3	613/1	-	-	-
M - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	-	-	499/3	533/3	567/1	667/4	433/1
M - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - HF	-	379/5	-	-	-	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	315/100	349/100	449/61	-	517/3	617/3	383/70
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - HF	295/20	329/16	-	464/5	498/1	-	364/4
M - C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> - HF	-	-	429/36.1	-	-	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	195/31	229/37	329/100	-	-	-	264/75
M - C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - H	-	-	-	363/5	397/2	497/3	-

Окончание табл. 2.92

Ион	m/z / интенсивность, % ( шифр продукта)						
	n = 2; m = 2 12 <sup>a</sup>	n = 3; m = 2 31 <sup>b</sup>	n = 1; m = 3 4 <sup>b</sup>	n = 2; m = 3 13 <sup>c</sup>	n = 3; m = 3 32 <sup>b</sup>	n = 1; m = 4 5 <sup>b</sup>	n = 4; m = 2 37 <sup>c</sup>
M - C <sub>1</sub> F <sub>7</sub> - HCl	-	-	-	447/11	-	-	-
M - C <sub>1</sub> F <sub>7</sub> - C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> - Cl	161/23	195/65	-	-	363/4	-	229/28
M - C <sub>1</sub> F <sub>7</sub> - C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> - CF <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	429/23	-
M - 2C <sub>1</sub> F <sub>7</sub>	146/45	180/88	-	314/1	348/3	-	214/100
M - 2C <sub>1</sub> F <sub>7</sub> - Cl	111/12	145/9	-	-	313/2	-	-
M - 2C <sub>1</sub> F <sub>7</sub> - F	-	-	261/12	295/121	329/8	-	-
M - 2C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - C <sub>1</sub> F <sub>7</sub> - H	-	-	210/20	-	-	-	-
M - 2C <sub>1</sub> F <sub>7</sub> - 2Cl	-	110/7	-	-	-	-	-
M - 2C <sub>1</sub> F <sub>7</sub> - 3Cl	-	75/6	-	-	-	-	109/8
M - 2C <sub>1</sub> F <sub>7</sub> - C <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	-	-	-	195/25	229/14	329/17	-
C <sub>1</sub> F <sub>7</sub>	169/23	169/54	169/79	169/100	169/100	169/100	169/63
C <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	119/5	119/9	119/8	119/5	119/4	119/3	119/7
CF <sub>3</sub>	69/30	69/43	69/46	69/26	69/26	69/23	69/48

\* Соединения представлены: а - на схеме 2.25; б - на схеме 2.26; в - на схеме 2.22; г - на схеме 2.27.

Таблица 2.93

## Данные масс-спектров продуктов со структурой

 $\text{Cl}_n$  $(\text{C}_3\text{F}_7)_m$ 

Ион	m/z / интенсивность, % (шифр продукта)						
	n = 2; m = 2 56*	n = 3; m = 2 236	n = 1; m = 3 49*	n = 2; m = 3 57*	n = 3; m = 3 63*	n = 1; m = 4 50*	n = 2; m = 4 58*
M	560/39	594/55	694/26	728/9	762/50	862/20	896/54
M - F	541/7	575/1	675/15	709/6	-	-	877/17
M - HF <sub>2</sub>	-	555/3	-	689/2	-	-	857/3
M - C <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	441/4	-	-	-	-	743/11	777/8
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	391/100	425/53	525/100	559/1	-	692/72	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - F	372/17	405/75	-	-	573/44	-	708/86
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - Cl	356/36	-	-	-	-	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - HCl	-	389/35	-	-	-	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - Cl - F	-	371/100	-	-	-	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - 2Cl	321/6	355/45	-	-	-	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - CF <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	658/4
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - C <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	272/9	306/25	-	-	-	574/25	608/27
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - C <sub>3</sub> F <sub>3</sub> - F	-	-	-	-	455/14	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> - Cl	237/32	271/43	371/85	405/1	-	-	-

Окончание табл. 2.93

Ион	m/z / интенсивность, % (шифр продукта)						
	n = 2; m = 2 56 <sup>a</sup>	n = 3; m = 2 23 <sup>б</sup>	n = 1; m = 3 49 <sup>a</sup>	n = 2; m = 3 57 <sup>a</sup>	n = 3; m = 3 63 <sup>г</sup>	n = 1; m = 4 50 <sup>a</sup>	n = 2; m = 4 58 <sup>a</sup>
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - F - HCl	218/18	251/57	-	-	419/45	-	553/34
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - HCl - Cl	201/37	235/95	-	-	-	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - 3Cl	-	201/18	-	-	-	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - 2C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - HF	-	-	-	-	335/23	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - 2C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - Cl	-	-	252/20	-	-	-	-
M - 2C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	222/79	-	-	390/11	-	-	-
M - 2C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - Cl	187/19	221/37	-	-	-	-	-
M - 2C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - 2Cl	152/35	186/41	-	-	-	-	-
M - 2C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	-	-	-	271/23	-	405/100	439/100
M - 2C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - HF	-	-	-	-	285/25	385/56	419/65
M - 2C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - HCl	-	-	202/42	235/9	269/39	-	404/32
M - 2C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - 2Cl	-	-	-	201/15	-	-	-
M - 2C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - Cl - F	-	-	-	217/37	-	351/11	-
M - 2C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - 2C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	-	-	-	-	-	-	320/28
M - 2C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - 2C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - Cl	-	-	-	-	-	-	285/23
M - 2C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - 2C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - 2Cl	-	-	-	-	-	-	250/21
C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	169/6	169/12	169/26	169/25	169/66	169/82	169/55
C <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	119/5	119/8	119/9	119/12	119/21	119/19	119/11
CF <sub>3</sub>	69/27	69/47	69/45	69/39	69/100	69/86	69/86

\* Соединения представлены: а - на схеме 2.25; б - на схеме 2.26; в - на схеме 2.22; г - на схеме 2.27.



Таблица 2.94

## Данные масс-спектра соединения 15\*



Ион	m/z / интенсивность, %
M	668/10
M - F	649/5
M - $\text{C}_2\text{F}_5$ - Cl	514/5
M - $\text{C}_4\text{F}_9$	499/68
M - $\text{C}_4\text{F}_9$ - CO - H	470/2
M - $\text{C}_4\text{F}_9$ - $\text{HC}_2\text{F}_5$	379/12
M - $2\text{C}_4\text{F}_9$	330/69
M - $2\text{C}_4\text{F}_9$ - OH	313/14
M - $2\text{C}_4\text{F}_9$ - O - $\text{C}_2\text{F}_5$	195/9
$\text{C}_4\text{F}_9$	169/100
$\text{C}_2\text{F}_5$	119/20
$\text{CF}_3$	69/83

\* Соединение представлено на схеме 2.25.

Таблица 2.95

## Данные масс-спектра соединения 14\*



Ион	m/z / интенсивность, %
M	688/5
M - F	669/2
M - $\text{C}_2\text{F}_5$	569/1
M - $\text{C}_4\text{F}_9$	519/36
M - $\text{C}_4\text{F}_9$ - HCl	483/8
M - $\text{C}_4\text{F}_9$ - HF	499/1
M - $\text{C}_2\text{F}_5$ - $\text{C}_4\text{F}_9$ - Cl	365/3
M - $2\text{C}_4\text{F}_9$	349/3

Окончание табл. 2.95

Ион	m/z / интенсивность, %
$M - 2C_3F_7 - Cl$	315/10
$M - 2C_3F_7 - Cl - HF$	295/16
$M - 2C_3F_7 - HCl - CF_3$	245/6
$M - C_3F_7 - 2C_3F_7$	231/2
$M - C_3F_7 - 2C_3F_7 - HCl$	195/33
$M - 3C_3F_7 - Cl$	146/9
$C_3F_7$	<b>169/100</b>
$C_3F_5$	119/10
$CF_3$	69/43

\* Соединение представлено на схеме 2.25.

Таблица 2.96

**Данные масс-спектра соединения 69\***



Ион	m/z / интенсивность, %
$M$	932/17
$M - F$	913/3
$M - C_3F_7$	763/7
$M - C_3F_7 - HCl$	727/12
$M - 2C_3F_7 - F$	575/21
$M - 2C_3F_7 - HCl$	558/26
$M - 2C_3F_7 - HCl - F$	539/31
$M - 2C_3F_7 - HCl - Cl$	523/12
$M - 3C_3F_7 - HCl$	389/7
$M - 3C_3F_7 - C_3F_5 - 3Cl$	<b>201/100</b>
$C_3F_7$	169/54
$C_3F_5$	119/15
$CF_3$	69/89

\* Соединение представлено на схеме 2.31.

Таблица 2.97

## Данные масс-спектров продуктов со структурой

 $\text{Cl}_n$ 

НО

 $(\text{C}_3\text{F}_7)_m$ 

Ион	m/z / интенсивность, % (шифр продукта)									
	n = 1; m = 1 8 <sup>a</sup>	n = 2; m = 1 10 <sup>a</sup>	n = 3; m = 1 34 <sup>b</sup>	n = 4; m = 1 35 <sup>b</sup>	n = 1; m = 2 9 <sup>a</sup>	n = 2; m = 2 11 <sup>a</sup>	n = 3; m = 2 30 <sup>a</sup>	n = 1; m = 3 28 <sup>a</sup>	n = 2; m = 3 29 <sup>a</sup>	
M	296/39	330/100	364/23	398/100	464/22	498/52	532/16	632/15	666/8	
M - F	-	-	345/2	-	445/5	479/8	513/3	613/12	647/9	
M - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	177/100	211/3	245/100	279/1	345/100	379/69	413/100	513/100	547/100	
M - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - F	-	-	-	-	-	-	394/6	-	-	
M - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - CO	149/6	-	217/6	-	-	-	-	-	-	
M - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - CO - Cl	114/7	-	-	-	-	-	-	-	-	
M - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - HCO - Cl	-	-	181/14	-	-	-	-	-	-	
M - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - HCO - 2Cl	-	-	146/5	-	-	-	-	-	-	
M - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - HF	-	-	-	-	325/44	-	-	-	-	
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	-	161/54	-	229/28	-	329/52	-	-	-	

Окончание табл. 2.97

Ион	m/z / интенсивность, % (шифр продукта)									
	n = 1; m = 1 8 <sup>a</sup>	n = 2; m = 1 10 <sup>a</sup>	n = 3; m = 1 34 <sup>b</sup>	n = 4; m = 1 35 <sup>b</sup>	n = 1; m = 2 9 <sup>a</sup>	n = 2; m = 2 11 <sup>a</sup>	n = 3; m = 2 30 <sup>a</sup>	n = 1; m = 3 28 <sup>a</sup>	n = 2; m = 3 29 <sup>a</sup>	
M - C <sub>1</sub> F <sub>7</sub> - O	-	145/29	-	213/17	279/9	-	-	447/2	481/3	
M - C <sub>1</sub> F <sub>7</sub> - CO	-	133/34	-	201/40	-	301/4	-	-	-	
M - C <sub>1</sub> F <sub>7</sub> - CO - 2Cl	-	-	-	131/17	-	-	-	-	-	
M - 2C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - F - HCO	-	-	-	-	178/9	-	247/3	347/77	381/80	
M - 2C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - F - CO	-	-	-	-	-	213/100	-	-	-	
M - 2C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	328/2	
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - CO	-	-	-	-	148/9	182/29	216/9	-	-	
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - 2C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - CO	-	-	-	-	-	-	-	147/9	231/8	
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - CO - Cl	-	-	-	-	113/4	147/9	181/5	-	-	
C <sub>4</sub> F <sub>7</sub>	-	169/5	-	169/8	169/1	169/26	169/15	169/31	169/62	
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	119/2	119/8	119/2	119/5	119/3	119/17	119/5	119/12	119/1	
CF <sub>3</sub>	69/8	69/2	69/6	69/22	69/8	69/6	69/29	69/42	69/69	

Соединения представлены: а - на схеме 2.25; б - на схеме 2.27; в - на схеме 2.26

Таблица 2.98

## Данные масс-спектров продуктов со структурой



Ион	m/z / интенсивность, % (шифр продукта)									
	n = 2; m = 1; k = 1 20 <sup>a</sup>	n = 2; m = 1; k = 2 22 <sup>a</sup>	n = 2; m = 1; k = 1 21 <sup>a</sup>	n = 2; m = 1; k = 1 38 <sup>6</sup>	n = 6; m = 1; k = 2 39 <sup>6</sup>	n = 6; m = 1; k = 1 42 <sup>6</sup>	n = 7; m = 1; k = 2 43 <sup>6</sup>	n = 6; m = 2; k = 1 40 <sup>6</sup>	n = 6; m = 2; k = 2 41 <sup>6</sup>	
M	406/100	422/100	574/26	542/100	558/87	576/100	592/13	710/44	726/71	
M - F	-	-	555/6	523/4	539/5	557/6	-	691/2	-	
M - CF <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	542/48	-	-	
M - CF <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	523/6	-	-	
M - Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
M - 2Cl	-	-	-	-	522/8	-	-	-	691/6	
M - 2Cl - CF	-	-	-	472/12	-	506/29	-	-	656/11	
M - C <sub>3</sub> F <sub>5</sub>	287/6	-	455/100	423/98	439/4	457/71	-	591/100	607/28	
M - C <sub>3</sub> F <sub>5</sub> - O	-	-	-	-	-	-	-	-	591/100	
M - C <sub>3</sub> F <sub>5</sub> - 2Cl - CO	-	-	-	-	-	-	-	-	522/48	
M - C <sub>3</sub> F <sub>5</sub> - HF	267/94	-	-	-	-	-	-	-	-	
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - Cl	-	218/77	-	-	-	-	423/100	-	-	
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - 2Cl	-	-	-	-	354/60	-	388/5	-	-	
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - Cl - OH	-	-	-	-	337/30	-	353/17	-	-	

Окончание табл. 2.98

Ион	m/z / интенсивность, % (шифр продукта)									
	n = 2; m = 1; k = 1 20 <sup>a</sup>	n = 2; m = 1; k = 2 22 <sup>a</sup>	n = 2; m = 1; k = 1 21 <sup>a</sup>	n = 2; m = 1; k = 1 38 <sup>b</sup>	n = 6; m = 1; k = 2 39 <sup>b</sup>	n = 7; m = 1; k = 1 42 <sup>b</sup>	n = 7; m = 1; k = 2 43 <sup>b</sup>	n = 6; m = 2; k = 1 40 <sup>b</sup>	n = 6; m = 2; k = 2 41 <sup>b</sup>	
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - O - F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	403/51
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - O - - F - 4Cl - CO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	235/75
M - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - HCl	-	-	419/2	-	-	-	-	-	-	-
M - 2C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - HF - H	-	-	314/25	-	-	-	-	-	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - 2Cl	-	-	-	-	-	422/5	-	-	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - 2Cl - O	-	-	-	353/60	-	387/54	-	521/11	-	-
M - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - 2Cl - CO	-	-	-	337/14	-	371/14	-	-	-	-
M - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - 3Cl - CO	-	-	-	-	-	359/8	-	-	-	-
M - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - 6Cl - H	-	-	-	-	-	324/9	-	-	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	-	-	251/8	212/33	-	-	-	-	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - Cl	-	-	-	-	-	-	-	422/17	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - 4Cl - OH	-	-	-	-	-	-	-	387/14	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - OH - HCl	-	-	-	-	-	-	-	434/13	-	-
M - 2C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - HF - OH	-	250/6	-	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>2</sub> F <sub>7</sub>	169/14	169/34	169/22	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	119/6	119/15	119/8	119/3	119/28	119/6	119/19	119/7	119/11	
CF <sub>3</sub>	69/23	69/62	69/6	69/8	<b>69/100</b>	69/3	69/22	69/30	69/54	

\* Соединения представлены: а - на схеме 2.25; б - на схеме 2.27.

Таблица 2.99

## Данные масс-спектров продуктов' со структурой



Ион	m/z / интенсивность, %, (шифр продукта)						
	n = 1; m = 2; k = 1 53 <sup>a</sup>	n = 1; m = 3; k = 1 54 <sup>a</sup>	n = 2; m = 3; k = 1 55 <sup>a</sup>	n = 1; m = 4; k = 1 62 <sup>a</sup>	n = 3; m = 1; k = 1 66 <sup>b</sup>	n = 3; m = 2; k = 1 67 <sup>b</sup>	n = 3; m = 3; k = 1 68 <sup>b</sup>
M	540/100	708/11	742/32	876/7	440/100	608/100	776/29
M - F	521/7	689/4	723/5	857/3	-	589/10	-
M - HF <sub>3</sub>	501/11	-	703/5	-	-	569/11	-
M - Cl	-	-	-	-	404/3	-	-
M - 2Cl	-	-	-	-	370/4	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	-	589/30	623/100	757/48	-	489/24	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - HF	401/79	-	-	-	-	469/68	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	-	539/1	-	-	271/17	-	607/5
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - F	-	-	-	-	252/18	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - CO	-	-	-	-	243/25	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - CO - 2Cl	-	-	-	-	173/23	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - 3Cl - HCO	-	-	-	-	137/12	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - HCF <sub>3</sub>	301/14	-	-	-	-	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - Cl - CO - HF <sub>3</sub>	269/11	-	-	-	-	-	-

Окончание табл. 2.99

Ион	m/z / интенсивность, %, (шифр продукта)						
	n = 1; m = 2; k = 1 53 <sup>a</sup>	n = 1; m = 3; k = 1 54 <sup>a</sup>	n = 2; m = 3; k = 1 55 <sup>a</sup>	n = 1; m = 4; k = 1 62 <sup>a</sup>	n = 3; m = 1; k = 1 66 <sup>b</sup>	n = 3; m = 2; k = 1 67 <sup>b</sup>	n = 3; m = 3; k = 1 68 <sup>b</sup>
M - 2C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - Cl - CO - HF	219/45	-	-	-	-	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - Cl - CO - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	188/11	-	-	-	-	-	-
M - 2C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	-	-	-	-	-	371/31	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - 2Cl - HCO - CF <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	439/51
M - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - Cl - CO - HF	-	-	-	-	-	-	574/39
M - 2C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - 2Cl - CO - HF	-	-	-	-	-	-	420/40
M - 3C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - 2Cl - HCO	-	-	-	-	-	-	320/11
M - 3C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - 3Cl - CO - HCF <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	235/31
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - HCO - F	-	372/100	-	-	-	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - 2C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	-	301/12	335/38	-	-	-	-
M - 2C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - 3HCl - CO	-	-	-	-	-	234/28	-
M - 2C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - HCO - F	-	203/64	-	-	-	-	-
M - 2C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - H <sub>2</sub> F	-	-	-	617/100	-	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - 2C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - HCO - Cl	-	-	271/14	-	-	-	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - 2C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - CO - 2Cl	-	-	237/23	-	-	-	-
M - 3C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - H <sub>2</sub> F - HCO	-	-	-	469/19	-	-	-
C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	169/9	169/13	169/20	169/62	169/4	169/4	169/63
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	119/7	119/5	119/10	119/21	119/5	119/8	119/20
CF <sub>3</sub>	69/15	69/26	69/33	69/77	69/15	69/12	69/100

<sup>a</sup> Соединения представлены: а - на схеме 2.30; б - на схеме 2.31.



Таблица 2.100

## Данные масс-спектров продуктов со структурой



Ион	m/z / интенсивность, % (шифр продукта)		
	n = 1; m = 0 <b>16<sup>a</sup></b>	n = 3; m = 0 <b>36<sup>b</sup></b>	n = 1; m = 1 <b>17<sup>a</sup></b>
M	<b>324/100</b>	392/48	492/51
M - F	-	-	473/9
M - CO	-	364/20	-
M - Cl	289/6	357/12	-
M - C <sub>2</sub> F <sub>7</sub>	-	-	373/31
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - CO	-	-	345/22
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - Cl	-	238/7	-
M - COC <sub>4</sub> F <sub>7</sub>	127/69	195/50	295/17
M - OCOC <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	111/39	179/16	-
M - COC <sub>4</sub> F <sub>7</sub> - CO - CF <sub>3</sub> - F	-	-	<b>179/100</b>
C <sub>4</sub> F <sub>7</sub>	169/29	<b>169/100</b>	169/48
C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	119/8	119/9	119/9
CF <sub>3</sub>	69/38	69/55	69/34

Соединения представлены: а - на схеме 2.25; б - на схеме 2.27.

Таблица 2.101

Данные масс-спектров продуктов со структурой  
 $\text{Cl}_n$

Ион	$(\text{C}_3\text{F}_7)_m \quad \text{O}(\text{CO})\text{C}_3\text{F}_7$			
	m/z / интенсивность, % (шифр продукта)			
	n = 1; m = 1 60 <sup>a</sup>	n = 2; m = 1 70 <sup>b</sup>	n = 0; m = 2 51 <sup>a</sup>	n = 1; m = 2 61 <sup>a</sup>
M	568/32	602/7	702/18	736/45
M – F	549/3	583/8	683/6	717/9
M – HF <sub>3</sub>	–	563/3	663/2	697/4
M – C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	<b>449/100</b>	<b>483/100</b>	<b>583/100</b>	<b>617/100</b>
M – C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	–	433/24	–	567/12
M – C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> – CO	421/1	455/4	555/2	–
M – C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> – C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> – HCO	252/1	285/10	389/3	–
M – C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> – C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> – CO – Cl	–	251/50	–	–
M – C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> – C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> – HCO – CO – HF	–	237/47	–	–
M – 2C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> – 2CO – F	–	389/8	–	–
M – C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> – C <sub>3</sub> F <sub>5</sub> – 2CO	224/26	–	358/5	–
M – C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> – 2C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> – 2CO	–	–	239/22	–
M – COC <sub>2</sub> F <sub>7</sub>	371/5	–	–	539/59
M – COC <sub>3</sub> F <sub>7</sub> – CO	343/2	–	–	–
M – COC <sub>4</sub> F <sub>9</sub> – Cl	–	–	–	504/5
M – 2C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> – 2CO – Cl	139/2	–	–	–
M – 2C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> – CO – C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	–	–	–	251/32
C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	169/10	169/23	169/17	169/62
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	119/2	119/11	119/3	119/21
CF <sub>3</sub>	69/10	69/31	69/14	69/77

<sup>a</sup> Соединения представлены: а – на схеме 2.30; б – на схеме 2.31; в – на схеме 2.29.

Таблица 2.102

## Данные масс-спектров продуктов со структурной

 $\text{Cl}_n$  $(\text{O}(\text{CO})\text{C}_3\text{F}_7)_1$ 

Ион	m/z / интенсивность, % (шифр продукта)				
	n = 1; l = 1 59 <sup>a</sup>	n = 2; l = 1 65 <sup>a</sup>	n = 3; l = 1 72 <sup>a</sup>	n = 1; l = 2 64 <sup>b</sup>	n = 0; l = 2 73 <sup>a</sup>
M	400/93	434/62	468/54	612/100	578/89
M - F	-	-	-	593/3	-
M - CO	-	-	-	584/5	-
M - CF <sub>2</sub>	-	-	-	562/3	-
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	-	-	-	443/44	-
M - COC <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	203/100	-	271/5	415/92	381/100
M - C <sub>3</sub> F <sub>5</sub> - HCl - CO	-	251/8	-	-	-
M - COC <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - 2H	-	235/11	-	-	-
M - COC <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - Cl	-	202/100	236/100	380/10	-
M - COC <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - Cl - OH	-	185/17	-	-	-

Окончание табл. 2.102

Ион	m/z / интенсивность, % (шифр продукта)				
	n = 1; l = 1 59 <sup>a</sup>	n = 2; l = 1 65 <sup>b</sup>	n = 3; l = 1 72 <sup>a</sup>	n = 1; l = 2 64 <sup>b</sup>	n = 0; l = 2 73 <sup>a</sup>
M - COC <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - O	187/4	-	-	-	365/13
M - COC <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - CO	175/37	-	-	-	353/17
M - COC <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - CO - HCl	139/37	-	-	-	-
M - COC <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - CO - 2Cl	-	-	173/20	-	-
M - COC <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - CO - 2Cl - HCl	-	-	137/11	-	-
M - 2COC <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	-	-	-	218/33	184/5
M - 2COC <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - Cl	-	-	-	183/46	-
M - 2COC <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - CO	-	-	-	-	156/2
M - 2COC <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - 2CO	-	-	-	-	128/17
C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	169/2	169/17	169/11	169/47	169/20
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	119/2	119/4	119/3	119/13	119/3
CF <sub>3</sub>	69/30	69/28	69/17	69/59	69/23

\* Соединения представлены: а - на схеме 2.30; б - на схеме 2.31; в - на схеме 2.32.

Таблица 2.103

## Данные масс-спектра соединения 71\*



Ион	m/z / интенсивность, %
M	772/20
M - F	753/12
M - C <sub>3</sub> F <sub>5</sub>	653/3
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	603/13
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - HF	583/24
M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - 2HF	563/63
M - COC <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	575/41
M - COC <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - HCl	539/8
M - COC <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - H C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	455/69
M - COC <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	406/30
M - 2COC <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - Cl	343/11
M - 2COC <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - 2Cl - H	307/22
M - 2C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - CO - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	287/16
M - 2C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> - CO - C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> - HCl	251/24
C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	<b>169/100</b>
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	119/5
CF <sub>3</sub>	69/65

\* Соединение представлено на схеме 2.31.

\* \* \*

Суммируя результаты исследований, представленные в этом разделе, 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  $H$  на  $C_3F_7$ . 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 это утверждение можно оспорить.

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 [172; 173]. Представленные выше методики приводят к образованию соединений с перфторалкильными радикалами, которые обладают меньшей стабильностью по сравнению с соединениями, содержащими связь  $C_{Ar}-F$  [174]. 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 [175]. Другой пример – это мягкий гидролиз 2-трифторметилфенола до салициловой кислоты в воде, приводящий к протеканию процесса ее самоочищения под действием микроорганизмов [176], а используемый нами заместитель  $C_3F_7$  по своей природе аналогичен трифторметильной группе. Приведем в качестве примера известные процессы эффективной минерализации фторсодержащих карбоновых кислот под действием персульфатов в горячей воде [177] и/или деструкции перфтороктаноата и перфтороктансульфоната в условиях фотоллиза в присутствии гуминовых кислот [178]. 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 предподготовки СОЗ для дальнейшего разрушения, например, микробиологическими методами.

\* \* \*

Сегодня в Российской Федерации над проблемами уничтожения ПХБ, в том числе химическими методами, успешно, на наш взгляд, работают несколько научных групп, среди которых следующие:

- 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. Чулахин, член-корреспондент В. И. Салоутин).

Основным направлением работ научных групп МГУ и ИК СО РАН является восстановительное дегалогенирование (гидродехлорирование) ПХБ, целью которого является синтез незамещенного бифенила.

Основные научные изыскания сотрудников СПбГУ и ИОС УрО РАН направлены на разработку методов 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.

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, выве-

дены собственные аэробные штаммы, которые показывают высокий деградативный потенциал по отношению к ПХБ.

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 на страницах данной монографии, реакционная способность конгенов технических смесей является различной.

Сегодня решение проблемы обезвреживания ПХБ кроется в использовании комплексных комбинированных подходов к переработке токсичных отходов, и какие-либо другие альтернативы по этой проблеме в Российской Федерации отсутствуют.

## Библиографические ссылки

1. Трегер Ю. СОЗ – стойкие и очень опасные // The Chemical J. 2013. Янв.-февр. С. 30–34.
2. Frame G. M. A collaborative study of 209 PCB congeners and 6 Aroclors on 20 different HRGC columns : Part I : Retention and coelution database // Fresenius' J. Anal. Chem. 1997. Vol. 357, № 6. P. 701–713.
3. Frame G. M. A collaborative study of 209 PCB congeners and 6 Aroclors on 20 different HRGC columns : Part II : Semiquantitative Aroclor congener distributions // Fresenius' J. Anal. Chem. 1997. Vol. 357, № 6. P. 714–722.
4. Schulz D. E., Petrick G., Dunker J. C. Complete characterization of polychlorinated biphenyl congeners in commercial Arochlor and Clophen mixtures by multidimensional gas-liquid chromatography-electron capture detection // Environ. Sci. Technol. 1989. Vol. 23. P. 852–859.
5. High resolution PCB analysis of Kanechlor, Phenoclor and Sovol mixtures using multidimensional gas chromatography / N. Kannan, D. E. Schulz-Bull, G. Petrick, J. C. Duinker // Int. J. Environ. Anal. Chem. 1992. Vol. 47, № 3. P. 201–215.
6. On the use of reference standards for quantitative trace analysis of PCBs by HRGC : Analyses of technical PCB formulations by HRGC/FID / J. Krupcik, A. Kocan, J. Petric, P. A. Leclercq, K. Ballschmiter // Chromatographia. 1992. Vol. 33, № 11–12. P. 514–520.
7. Development of a quantification methodology for polychlorinated biphenyls by using Kanechlor products as the secondary reference standard / R. Boonyathumanondh, S. Watanabe, W. Laovakul, M. Tabucanon // Fresenius' J. Anal. Chem. 1995. Vol. 352, № 1–2. P. 261–267.
8. Characterization of three Aroclor mixtures using a new cyanobiphenyl phase / B. R. Hillery, J. E. Girard, M. M. Schantz, S. A. Wise // Fresenius' J. Anal. Chem. 1997. Vol. 357, № 6. P. 723–731.
9. High-resolution PCB analysis: synthesis and chromatographic properties of all 209 PCB congeners / M. D. Mullin, C. M. Pochini, M. R. McGrindle et al. // Environ. Sci. Technol. 1984. Vol. 18. P. 468–476.



10. Исследование конгенов полихлорированных бифенилов в технической смеси «Трихлорбифенил» / М. Г. Первова, К. А. Плотникова, Т. И. Горбунова и др. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85, № 8. С. 1374–1379.

11. 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.

12. Разработка государственного стандартного образца состава раствора «Совола» / И. А. Питерских, В. Е. Кириченко, М. Г. Первова, В. В. Кандакова // Заводская лаборатория : Диагностика материалов. 2001. Т. 67, № 8. С. 63–66.

13. Stanforth S. P. Catalytic cross-coupling reactions in biaryl synthesis // Tetrahedron. 1998. Vol. 54. P. 263–303.

14. Гуошон Ш., Гийёмен К. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов промышленного контроля : в 2 ч. М. : Мир, 1991. Ч. 2. 376 с.

15. Catalyzed dehalogenation of Delor 103 by sodium hydridoaluminate / J. Hetflejš, M. Čzakóová, R. Řeřicha, J. Včelák // Chemosphere. 2001. Vol. 44, № 6. P. 1521–1529.

16. 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. Struct.-Theochem. 1991. Vol. 232. P. 133–146.

17. 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. Vol. 35, № 9. P. 1895–1906.

18. 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. Struct.-Theochem. 2003. Vol. 637. P. 137–153.

19. Theoretical investigation on photodechlorination mechanism of polychlorinated biphenyls / S. Wang, C. Hao, Z. Gao, J. Chen, J. Qiu // Chemosphere. 2014. Vol. 95. P. 200–205.

20. 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. Vol. 85. P. 412–417.

21. 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. Struct.-Theochem. 2005. Vol. 730. P. 221–226.

22. Горбунова Т. И. Нуклеофильное замещение в ряду полихлорированных бифенилов // III Информационная школа молодого ученого : сб. науч. тр. Екатеринбург, 2013. С. 384–397.

23. 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.

24. 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. Vol. 278. P. 491–499.

26. Van Eikema Hommes, N. J. R., Clark T. Regression formulae for ab initio and density functional calculated chemical shifts // J. Mol. Model. 2005. Vol. 11. P. 175–185.

27. 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 et al. // *Spectrochim. Acta A*. 2010. Vol. 76. P. 429–434.

28. Arivazhagan M., Meenakshi R. Quantum chemical studies on structure of 1,3-dibromo-5-chlorobenzene // *Spectrochim. Acta A*. 2011. Vol. 82. P. 316–326.

29. 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. Vol. 86. P. 196–204.

30. Krishna K. V., Suganya S., Mathammal R. 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 // *Spectrochim. Acta A*. 2014. Vol. 125. P. 201–210.

31. 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. Vol. 14. P. 3117–3122.

32. Chemical reactivity profiles of two selected polychlorinated biphenyls / R. Parthasarathi, J. Padmanabhan, V. Subramanian et al. // *J. Phys. Chem. A*. 2003. Vol. 107. P. 10346–10352.

33. Parr, R. G., Yang W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. N. Y. : Oxford Univ. Press, 1989. 333 p.

34. Parr R., Szentpaly L., Liu S. Electrophilicity index // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121. P. 1922–1924.

35. Chattaraj P. K., Maiti B., Sarkar U. Philicity: a unified treatment of chemical reactivity and selectivity // *J. Phys. Chem. A*. 2003. Vol. 107. P. 4973–4975.

36. Intrinsic relative scales of electrophilicity and nucleophilicity / E. Chamorro, M. Duque-Noreña, R. Notario, P. Pérez // *J. Phys. Chem. A*. 2013. Vol. 117, № 12. P. 2636–2643.

37. Zhou Z., Parr R. G. Activation hardness: new index for describing the orientation of electrophilic aromatic substitution // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. Vol. 112. P. 5720–5724.

38. 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. Vol. 89. P. 1827–1836.

39. Пирсон Р. Д., Зонгстад И. Применение принципа жестких и мягких кислот и оснований в органической химии // *Успехи химии*. 1969. Т. 38, № 7. С. 1223–1243.

40. 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.

41. 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. Запечалов, В. И. Салоутин // *Журн. прикл. химии*. 2004. Т. 77, № 9. С. 1533–1538.

42. 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.

43. 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.
44. *Bader R. F. W. Atoms in Molecules : A Quantum Theory.* UK : Oxford Univ. Press, 1994.
45. *Keith T. A. AIMAll (Version 13.02.26) : TK Gristmill Software.* USA : Overland Park KS, 2012.
46. *Ворожцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей.* М. : Госхимиздат, 1955. 839 с.
47. *Ионин Б. И., Еришов Б. А., Кольцов А. И. ЯМР-спектроскопия в органической химии.* Л. : Химия, 1983. 272 с.
48. *Yanagisawa M., Hayamizu K., Yamamoto O. <sup>13</sup>C Chemical shifts of chlorinated biphenyls // Magn. Reson. Chem.* 1986. Vol. 24. P. 1013-1014.
49. *Lehmle H.-J., Robertson L. W. Synthesis of polychlorinated biphenyls (PCBs) using the Suzuki-coupling // Chemosphere.* 2001. Vol. 45. P. 137-143.
50. *Wilson N. K. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance : <sup>13</sup>C Shieldings and spin-lattice relaxation times in chlorinated biphenyls // J. Am. Chem. Soc.* 1975. P. 3573-3578.
51. 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.
52. Synthesis and mass spectrometry of some methoxylated PCB / A. Bergman, E. W. Klasson, H. Kuroki, A. Nilsson // *Chemosphere.* 1995. Vol. 30. P. 1921-1938.
53. Safe S., Hutzinger O. The mass spectra of polychlorinated biphenyls // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* 1972. Vol. 5. P. 686-691.
54. *Каденцев В. И., Соковых В. Д., Чижов О. С. Перегруппировка Клайзена в условиях химической ионизации // Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1978. № 6. С. 1949.
55. Масс-спектрометрическое исследование монозамещённых аллилфениловых эфиров, *о*-аллилфенолов и *о*-пропенилфенолов / В. И. Денисенко, Р. Г. Мирзоян, П. Б. Терентьев, Э. С. Агавелян, Г. Г. Худоян, Р. О. Матевосян // Журн. органич. химии. 1984. Т. 20, № 2. С. 327-330.
56. 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. Vol. 24. P. 509-512.
57. 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. Vol. 54. P. 6310-6313.
58. *Timperley C. M., White W. E. The steric and electronic effects of aliphatic fluoroalkyl groups // J. Fluor. Chem.* 2003. Vol. 123, № 1. P. 65-70.
59. *Мусеев Г. К., Вяткин Г. П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах.* Челябинск : ЮУрГУ, 1999. 256 с.
60. Термодинамическое моделирование взаимодействия полихлорированных бифенилов с метоксидом натрия / Т. В. Куликова, А. В. Майорова, К. Ю. Шуняев, Т. И. Горбунова, В. И. Салоутин, О. Н. Чупахин // Журн. общ. химии. 2013. Т. 83, № 5. С. 754-762.

61. 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. Vol. 69. P. 279–324.

62. Domalski E. S., Hearing E. D. Estimation of the thermodynamic properties of C-H-N(O)-S-Halogen compounds at 298.15 K // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1993. Vol. 22. P. 805–1178.

63. Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей : справ. пособие. Л. : Химия, 1982. 592 с.

64. Barin I., Knaacke O., Kubaschewski O. Thermodynamic properties of inorganic substances. Berlin : Springer-Verlag, 1973 [Supplement. 1977].

65. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN) / Г. К. Мойсеев, Н. А. Ватолин, Л. А. Маршук, Н. И. Ильиных. Екатеринбург : УрО РАН, 1997. 230 с.

66. Heat capacity measurements on sodium alkoxides / K. Chandran, R. Venkata Krishnan, A. Gopalan, K. Nagarajan, V. Ganesan // *Thermochim. Acta.* 2005. Vol. 438. P. 107–111.

67. Standard molar enthalpies of formation of sodium alkoxides / K. Chandran, T. G. Srinivasan, A. Gopalan, V. Ganesan // *J. Chem. Thermodyn.* 2007. Vol. 39. P. 449–454.

68. Пат. 2623216 Российская Федерация, МПК–2016 C07C 25/18, C07C 37/02. Способ химической переработки полихлорированных бифенилов / В. П. Боярский, Т. III. Хайбулова, Т. И. Горбунова, М. Г. Первова, К. А. Плотникова, В. И. Салоутин, О. Н. Чупахин (RU). № 216128673 : заявл. 13.07.2016 ; опубл. 23.06.2017 // *Изобретения. Полезные модели.* № 18.

69. Исследование продуктов взаимодействия полихлорированных бифенилов с этанолом и гидроксидом калия в диметилсульфоксиде / О. Н. Забелина, В. Е. Кириченко, М. Г. Первова, Ю. Г. Ятлук, В. И. Салоутин // *Журн. прикл. химии.* 2006. Т. 79, № 5. С. 801–808.

70. Synthesis and characterization of hydroxylated polychlorinated biphenyls (PCBs) identified in human serum / S. Safe, K. Washburn, T. Zacharewski, T. Phillips // *Chemosphere.* 1995. Vol. 31, № 4. P. 3017–3023.

71. Lehmler H.-J., Robertson L. W. Synthesis of hydroxylated PCB metabolites with the Suzuki-coupling // *Chemosphere.* 2001. Vol. 45. P. 1119–1127.

72. Мартынова И. А., Кардашев С. В., Кузьмина Н. П. Особенности взаимодействия ацетатов и пивалатов церия (III) и европия (III) с моноэтаноламином // *Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Хим.* 2012. Т. 53, № 1. С. 24–35.

73. 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. АН.* 2014. Т. 454, № 4. С. 411–416.

74. Хромато-масс-спектрометрическое исследование 2-аминоэтоксипроизводных полихлорированных бифенилов / В. Е. Кириченко, О. Н. Забелина, М. Г. Первова, Т. И. Горбунова, А. Я. Запевалов // *Аналитика и контроль.* 2004. Т. 8, № 3. С. 272–276.

75. Abraham V. M., Lynn Jr. B. C. Determination of hydroxylated polychlorinated biphenyls by ion trap gas chromatography – tandem mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 1997. Vol. 790. P. 131–141.

76. Gas and liquid chromatography of hydroxybiphenyls, chlorinated hydroxybiphenyls and several types of halogenated derivatives : I. Capillary gas chromatography and mass spectrometry / A. De Kok, E. Rijnierse, M. Amoureux, R. B. Geerdink, U. A. Th. Brinkman // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1987. Vol. 29. P. 227–247.

77. 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.

78. 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.

79. McGraw M. G. The PCB problem: separating fact from fiction // *Electrical World*. 1983. Vol. 197, № 2. P. 49–72.

80. De Filippis P., Chianese A., Pochetti F. Removal of PCBs from mineral oils // *Chemosphere*. 1997. Vol. 35, № 8. P. 1659–1667.

81. De Filippis P., Scarsella M., Pochetti F. Dechlorination of polychlorinated biphenyls: A kinetic study of removal of PCBs from mineral oils // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. Vol. 38, № 2. P. 380–384.

82. Мамедов Ш. Простые эфиры гликолей. Баку : АН АзССР, 1961. 210 с.

83. Neumann R., Sasson Y. Poly(ethylene glycol)s as phase transfer catalysts in the alkoxylation of halobenzenes of alkyl aryl ethers // *Tetrahedron*. 1983. Vol. 39, № 20. P. 3437–3440.

84. 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.

85. Новое направление использования производных полихлорбифенилов и полиэтиленгликолей / Т. И. Горбунова, М. Г. Первова, Е. Б. Трушина и др. // *Журн. прикл. химии*. 2012. Т. 85, № 10. С. 1679–1686.

86. 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.

87. Взаимодействие полихлорированных бензолов и бифенилов с неопентилгликолем / М. Г. Первова, Т. И. Горбунова, М. А. Саморукова и др. // *Журн. общ. химии*. 2012. Т. 82, № 3. С. 435–442.

88. Вацуро К. В., Мищенко Г. Л. Именные реакции в органической химии. М. : Химия, 1976. С. 403.

89. Боярский В. П., Жеско Т. Е., Ланина С. А. Получение ароматических карбоновых кислот карбонилированием арилгалогенидов в присутствии карбонила кобальта, модифицированного эпоксидами // *Журн. прикл. химии*. 2005. Т. 78, № 11. С. 1875–1880.

90. Механизм каталитического карбонилирования арилгалогенидов с использованием модифицированного карбонила кобальта / В. П. Боярский, С. М. Полякова, Е. В. Ларионов, Т. Е. Жеско, И. А. Боярская // *Журн. общ. химии*. 2007. Т. 77, № 5. С. 819–827.

91. Жеско Т. Е., Боярский В. П., Никитина А. Г. Карбонилирование галогенидов с использованием катализаторов на основе карбонила кобальта как

универсальный способ синтеза органических кислот // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80, № 6. С. 967–972.

92. Дехлорирование стойких органических загрязнителей полихлорбифенилов с использованием метода каталитического карбонилирования / В. П. Боярский, Т. Е. Жеско, С. А. Ланина, Г. Ф. Терещенко // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80, № 7. С. 1120–1126.

93. Боярский В. П., Жеско Т. Е., Творогов К. Е. Карбонилирование хлорбифенилов, катализируемое модифицированным карбонилем кобальта // Журн. органич. химии. 2007. Т. 43, № 12. С. 1759–1764.

94. Получение ароматических кислот и утилизация диоксиноподобных диэлектриков полихлорбифенилов карбонилированием арилгалогенидов / Т. Е. Жеско, В. П. Боярский, С. А. Ланина, А. Г. Никитина, Г. Ф. Терещенко // Нефтехимия. 2007. Т. 47, № 4. С. 1–4.

95. Каталитическое карбонилирование – новый способ утилизации полихлорбифенилов / В. П. Боярский, Т. Е. Жеско, С. А. Ланина и др. // Катализ в промышленности. 2009. № 3. С. 40–46.

96. Березкин В. Г. Химические методы в газовой хроматографии. М.: Химия, 1980. 256 с.

97. Другов Ю. С., Родин А. А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы: практ. рук. СПб.: Теза, 1999. 622 с.

98. Неницеску К. Д. Органическая химия: в 2 т. М.: ИЛ, 1963. Т. 1. 1047 с.

99. Пат. 2076090 Российская Федерация, МПК<sup>с</sup> 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.

100. Пат. 2231518 Российская Федерация, МПК<sup>с</sup> 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. 3. С. 154.

101. Пат. 2317157 Российская Федерация, МПК B08B3/08, C23G5/028, H01F27/14. Способ очистки трансформатора от Совтола / Д. Г. Нарышкин, Г. Н. Нарышкин, В. А. Евлевский, В. П. Гневанов; заявитель и патентообладатель Нарышкин Д. Г., Нарышкин Г. Н., Евлевский В. А., Гневанов В. П. (RU). № 2006115829/12; заявл. 06.05.2006; опубл. 20.02.2008 // Изобретения. Полезные модели. № 5. Ч. 2. С. 503.

102. 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. 2. С. 389.

103. Lang V. Polychlorinated biphenyls in the environment // J. Chromatogr. 1992. Vol. 595, № 1–2. P. 1–43.

104. Расчёт суммарных концентраций и диоксинового эквивалента полихлорированных бифенилов, дибензофуранов и дибензодиоксинов при определении их суммарного содержания / И. Н. Глазков, О. В. Напалкова, И. А. Ревельский, Ю. С. Яшин // Заводская лаборатория : Диагностика материалов. 2004. Т. 70, № 10. С. 8–12.

105. Клюев Н. А., Фешин Д. Б., Соифер В. С. Перхлорирование – скрининговый метод обнаружения диоксинов и родственных соединений в окружающей среде // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5, № 1. С. 75–85.

106. Screening method of PCBs detection in environment by perchlorination reaction / N. A. Klyuev, D. B. Feshin, E. S. Brodsky et al. // Fresen. Environ. Bull. 2003. Vol. 12, № 2. P. 148–151.

107. Air-stable imidazole-imine palladium complexes for Suzuki-Miyaura coupling: Toward an efficient, green synthesis of biaryl compounds / J. Ratniyom, T. Chairasert, S. Pramjit et al. // J. Organomet. Chem. 2014. Vol. 752. P. 161–170.

108. Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии М. : Химия, 1970. Кн. 2. 824 с.

109. Shokrolahi A., Zali A., Keshavarz M. H. Wet carbon-based solid acid/NaNO<sub>2</sub> as a mild and efficient reagent for nitration of aromatic compound under solvent free conditions // Chinese Chem. Lett. 2007. Vol. 18. P. 1064–1066.

110. Каминский А. Я., Гуттис С. С. Реакции ароматических нитросоединений. XXI. Строение продуктов реакции Яновского // Журн. общ. химии. 1964. Т. 34, № 11. С. 3743–3747.

111. Особенности нитрования полихлорированных бифенилов / Т. И. Горбунова, М. Г. Первова, К. А. Плотникова, В. И. Салоутин, О. Н. Чупахин // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85, № 7. С. 1085–1091.

112. Ge M., Yao L. Substituent effect on electronic structures of halonitrobenzenes // Spectrochim. Acta A. 2008. Vol. 71, № 4. P. 1499–1502.

113. Arrieta A., Cosío F. P. Loss of aromaticity and p-electron delocalization in the first step of the electrophilic aromatic nitration of benzene, phenol and benzonitrile // J. Mol. Struct.-Theochem. 2007. Vol. 811, № 1/3. P. 19–26.

114. Lenoir D. The electrophilic substitution of arenes: is the p complex a key intermediate and what is its nature // Angew. Chem. Int. Edit. 2003. Vol. 42, № 8. P. 854–857.

115. Pankratov A. N. Electrophilic aromatic substitution regioselectivity for benzene derivatives in terms of cationic localization energies from semiempirical quantum chemical computations // J. Mol. Struct.-Theochem. 2000. Vol. 507, № 1/3. P. 239–244.

116. Chen P. C., Chieh Y. C. Density functional theory study of the internal rotational barriers of some aromatic nitro compounds // J. Mol. Struct.-Theochem. 2002. Vol. 583, № 1/3. P. 173–180.

117. 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. Vol. 104. P. 77–86.

118. 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. Vol. 89. P. 137–148.

119. Moodie R. B., Schofield K., Wait A. R. 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 // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1984. P. 921–926.
120. Вульфсон Н. С., Заикин В. Г., Микая А. И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986. 312 с.
121. 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.
122. Получение аминопроизводных из технических смесей полихлорбифенилов / Т. И. Горбунова, А. Я. Запевалов, В. Е. Кириченко и др. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74, № 1. С. 114–117.
123. ИК-спектрометрическое определение степени восстановления динитропроизводных технических полихлорбифенилов / О. В. Корякова, Т. И. Горбунова, А. Я. Запевалов и др. // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, № 5. С. 530–537.
124. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. М.: ИЛ, 1963. 590 с.
125. Смит А. Прикладная ИК – спектроскопия. М.: Мир, 1982. 328 с.
126. Beletskaya I. P., Cheprakov A. V. The heck reaction as a sharpening stone of palladium catalysis // Chem. Rev. 2000. Vol. 100. P. 3009–3066.
127. Schafer W., Ballschmitter K. Monobromo-polychloro-derivatives of benzene, biphenyl, dibenzofuran and dibenzodioxine formed in chemical-waste burning // Chemosphere. 1986. Vol. 15, № 6. P. 755–763.
128. Масс-спектрометрическое исследование бромирования технических смесей полихлорированных бифенилов / М. Г. Первова, К. А. Плотникова, А. В. Мехаев и др. // Докл. АН. 2016. Т. 466, № 4. С. 434–439.
129. Карбоксизетилирование полихлорбифенилов / А. В. Мехаев, А. В. Пестов, Ю. Г. Ятлук и др. // Журн. органич. химии. 2013. Т. 49, №5. С. 709–713.
130. Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Техносфера, 2015. 704 с.
131. Global contamination of coplanar polybrominated/chlorinated biphenyls (Co-PXBs) in the market fishes from Japan / S. Ohta, H. Tokusawa, T. Nakao и др. // Chemosphere. 2008. Vol. 73. P. S31–S38.
132. *In vitro* and *in vivo* induction of cytochrome P450 by coplanar polychlorinated/brominated biphenyls (Co-PXBs) providing high TEQ in mother's milk in Japan / H. Kakutani, O. Aozasa, A. Mizuno и др. // Toxicology. 2014. Vol. 324. P. 68–75.
133. Method development for the simultaneous determination of polybrominated, polychlorinated, mixed polybrominated/chlorinated dibenzop-dioxins and dibenzofurans, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in fish / D. Zacs, J. Rjabova, A. Viksna, V. Bartkevics // Chemosphere. 2015. Vol. 118. P. 72–80.
134. Mixed brominated/chlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls: Simultaneous congener-selective determination in food / A. R. Fernandes, M. Rose, D. Mortimer, M. Carr, S. Panton, F. Smith // J. Chromatogr. A. 2011. Vol. 1218. P. 9279–9287.
135. Occurrence of co-planar polybrominated/chlorinated biphenyls (PXBs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs)



in breast milk of women from Spain / B. Gymara, L. Herrero, G. Pacepavicius et al. // *Chemosphere*. 2011. Vol. 83. P. 799–805.

136. Schafer W, Ballschmiter K. Monobromo-polychloro-derivatives of benzene, biphenyl, dibenzofurane and dibenzodioxine formed in chemical-waste burning // *Chemosphere*. 1986. Vol. 15, № 6. P. 755–763.

137. Falandyisz J, Rose M., Fernandes A. R. Mixed poly-brominated/chlorinated biphenyls (PXBs): Widespread food and environmental contaminants // *Environ. Int*. 2012. Vol. 44. P. 118–127.

138. Fenton's type reaction and chemical pretreatment of PCBs / K. Dercová, B. Vrana, R. Tandlich, L. Šubová // *Chemosphere*. 1999. Vol. 39, № 15. P. 2621–2628.

139. Degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins in aqueous solution by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system / H. Katsumata, S. Kaneco, T. Suzuki et al. // *Chemosphere*. 2006. Vol. 63, № 4. P. 592–599.

140. Catalyzed hydrogen peroxide treatment of polychlorinated biphenyls contaminated sandy soil / M. A. Manzano, J. A. Perales, D. Sales, J. M. Quiroga // *Water. Air. Soil. Poll.* 2004. Vol. 154, № 1/4. P. 57–69.

141. Catalytic degradation of polychlorinated biphenyls at low temperature / D.-K. Lee, E.-S. Byun, I.-C. Cho, S.-W. Kim // *Stud. Surf. Catal.* 2000. Vol. 130B. P. 1619–1624.

142. Kuo C.-Y., Lo S.-L. Oxidation of aqueous chlorobiphenyls with photo-Fenton process // *Chemosphere*. 1999. Vol. 38, № 9. P. 2041–2051.

143. 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. Vol. 279. P. 579–585.

144. Watts, R. J., Teel A. L. Treatment of contaminated soils and groundwater using ISCO // *Pract. Period. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manage.* 2006. Vol. 10. P. 2–9.

145. Rate constants and mechanism of reaction of SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> with aromatic compounds / P. Neta, V. Madhavan, H. Zemel, R. W. Fessenden // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. Vol. 99. P. 163–164.

146. Eberhardt M. K., Fuentes-Aponte A. Formation of OH radicals from radical cations of some substituted benzenes in aqueous solutions at 80 °C and at room temperature. Effect of oxygen // *J. Org. Chem.* 1983. Vol. 48. P. 3444–3448.

147. Minisci F., Citterio A. Electron-transfer processes: peroxydisulfate, a useful and versatile reagent in organic chemistry // *Acc. Chem. Res.* 1983. Vol. 16. P. 27–32.

148. Reaction of sulfate and phosphate radicals with α,α,α-trifluorotoluene / J. A. Rosso, P. E. Allegretti, D. O. Martíre, M. C. Gonzalez // *J. Chem. Org. Perkin Trans.* 1999. № 2. P. 205–210.

149. 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. Vol. 55. P. 1225–1233.

150. Liang C., Wang Z. S., Bruell C. J. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures // *Chemosphere*. 2007. Vol. 66. P. 106–113.

151. Anipsitakis G. P., Dionysiou D. D., Gonzalez M. A. Cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds: Implications of chloride ions // *Environ. Sci Technol.* 2006. Vol. 40. P. 1000–1007.

152. Rastogi A., Al-Abed S. R., Dionysiou D. D. Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems // *Appl. Catal. B Environ.* 2009. Vol. 85. P. 171–179.

153. Dogliotti L., Hayon E. Flash photolysis of persulfate ions in aqueous solutions : Study of the sulfate and ozonide radical anions // J. Phys. Chem. 1967. Vol. 71. P. 2511–2516.
154. Gonzalez M. C., Martire D. O. Kinetics of O-center-dot- and O-3(center-dot-) in alkaline aqueous solutions // Water Sci. Technol. 1997. Vol. 35, № 4. P. 49–55.
155. Transformation of polychlorinated biphenyls by persulfate at ambient temperature / G.-D. Fang, D. D. Dionysiou, D.-M. Zhou et al. // Chemosphere. 2013. Vol. 90. P. 1573–1580.
156. Innate C–H trifluoromethylation of heterocycles / Y. Ji, T. Brueckl, R. D. Baxter, Y. Fujiwara et al. // PNAS. 2011. Vol. 108, № 35. P. 14411–14415.
157. Madhavan V., Levanon H., Neta P. Decarboxylation by  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  radicals // Radiat. Res. 1978. Vol. 76, № 1. P. 15–22.
158. Serguchev U. A., Beletskaya I. P. Oxidative decarboxylation of carboxylic acids // Russ. Chem. Rev. 1980. Vol. 69, № 12. P. 2257–2285.
159. Tanner D. D., Osman S. A. A. Oxidative decarboxylation : On the mechanism of the potassium persulfate promoted decarboxylation reaction // J. Org. Chem. 1987. Vol. 52. P. 4689–4693.
160. Сергучев Ю. А., Давыдова И. Г. Окислительное декарбоксилирование алифатических перфторкарбоновых кислот // Журн. органич. химии. 1982. Т. 18, № 12. С. 2610–2611.
161. Окисление моно- и дихлорированных бензолов и бифенилов персульфатом в присутствии  $\text{C}_3\text{F}_7^{\cdot+}$  радикалов / Т. И. Горбунова, М. Г. Первова, А. Я. Запечалов, В. И. Салоутин // Фторные заметки [сайт]. 2012. № 4. URL: [http://notes.fluorine1.ru/public/2012/4\\_2012/letters/rusindex.html](http://notes.fluorine1.ru/public/2012/4_2012/letters/rusindex.html) (дата обращения: 09.02.2017).
162. Metelitsa D. I. Mechanisms of the hydroxylation of aromatic compounds // Russ. Chem. Rev. 1971. Vol. 40, № 7. P. 563–580.
163. Eberhardt M. K. Reaction of benzene radical cation with water : Evidence for the reversibility of OH radical addition to benzene // J. Amer. Chem. Soc. 1981. Vol. 103. P. 3876–3878.
164. Reaction of carbon dioxide radical anion with substituted benzenes / J. A. Rosso, S. G. Bertolotti, A. M. Braun et al. // J. Phys. Org. Chem. 2001. Vol. 14. P. 300–309.
165. Taskinen E. Relative stabilities and molecular of isomeric dihalobenzenes : A DFT study // Struct. Chem. 2000. Vol. 11, № 5. P. 293–301.
166. Cioslowski J., Liu G., Moncrieff D. Energetics of the homolytic C–H and C–Cl bond cleavages in polychlorobenzenes: the role of electronic and steric effects // J. Phys. Chem. A. 1997. Vol. 101, № 5. P. 957–960.
167. Kinetic study of the reactions of chlorine atoms and  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  radical anions in aqueous solutions. I. Reaction with benzene / M. L. Alegre, M. Geronés, J. A. Rosso et al. // J. Phys. Chem. A. 2000. Vol. 104. P. 3117–3125.
168. Kinetic study of the reactions of chlorine atoms and  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  radical anions in aqueous solutions. II. Toluene, benzoic acid, and chlorobenzene / D. O. Mártire, J. A. Rosso, S. G. Bertolotti et al. // J. Phys. Chem. A. 2001. Vol. 105. P. 5385–5392.
169. Окисление высокохлорированных бензолов и бифенилов персульфатом калия в присутствии перфторированных радикалов / Т. И. Горбунова, М. Г. Первова и др. // Журн. общ. химии. 2013. Т. 83, № 9. С. 1455–1464.

170. *Ballschmiter K., Zell M.* Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography : Composition of technical Aroclor- and Clophen-PCB mixtures // *Fresenius' J. Anal. Chem.* 1980. Vol. 302, № 1. P. 20–31.
171. *Rastogi A., Al-Abed S. R., Dionysiou D. D.* Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems // *Appl. Catal. B Environ.* 2009. Vol. 85. P. 171–179.
172. Quantitative structure-toxicity relationships for fluorine-contained aromatics / *H. Yang, H.-X. Yu, Q.-G. Han, L.-S. Wang, Z. Zhang* // *Chemosphere.* 1997. Vol. 35. P. 2657–2663.
173. 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* // *Chemosphere.* 2001. Vol. 82. P. 764–772.
174. Theoretical study of hydrophilicity and thermodynamic properties of polyfluorinated dibenzofurans / *J. Shi, H. Liu, L. Sun et al.* // *Chemosphere.* 2011. Vol. 84. P. 296–304.
175. *Boltes K., Rosal R., García-Calvo E.* Toxicity of mixtures of perfluorooctane sulphonic acid with chlorinated chemicals and lipid regulators // *Chemosphere.* 2012. Vol. 86. P. 24–29.
176. *Reinscheid U. M., Vervoort L., Zuilhof H.* Mild hydrolysis of 2-trifluoromethylphenol : Kinetics, mechanism and environmental relevance // *Chemosphere.* 2006. Vol. 65. P. 318–323.
177. Efficient mineralization of hydroperfluorocarboxylic acids with persulfate in hot water / *H. Hori, M. Murayama, N. Inoue et al.* // *Catal. Today.* 2010. Vol. 151. P. 131–136.
178. *Park H.* Photolysis of aqueous perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate // *Rev. Roum. Chim.* 2010. Vol. 55, № 1. P. 611–619.

## Глава 3

### Микробиологическая 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 [1–6]. 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 [4–6]. 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 [4]. 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 [7–10] 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 кон-

генеров ПХБ в водные среды, с целью создания устойчивых эмульсий, доступных для эффективной работы бактерий [11; 12].

Одним из решений проблемы доступности конгенеров ПХБ для микробиологической деструкции является их функционализация (предподготовка) посредством реагентных методов, которые приводят к уменьшению количества атомов хлора в ароматических молекулах, снижая уровни их гидрофобности. К таким химическим методам относятся прежде всего процессы нуклеофильного замещения (см. гл. 2). По их результатам установлено, что в зависимости от использованного нуклеофильного реагента 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 деградациии производных ПХБ является выбор эффективного штамма бактерий.

В последнее десятилетие исследования уральских микробиологов (Институт экологии и генетики микроорганизмов Уральского отделения Российской академии наук ИЭГМ УрО РАН) привели к селекции новых бактериальных штаммов семейства *Rhodococcus* с уникальными деградациивными характеристиками, способных разлагать ПХБ до нетоксичных соединений [5; 10; 13]. Выведенный сравнительно недавно штамм бактерий *Rhodococcus ruber* P25 показал неплохие результаты в процессе микробиологической деструкции не растворимой в воде смеси гидроксипроизводных ПХБ [14]. По результатам бактериальной деструкции установлено отсутствие накопления опасных для окружающей среды соединений. Другие исследования бактериальной деструкции производных ПХБ в литературе практически отсутствуют.

Совместно с сотрудниками ИЭГМ УрО РАН (чл.-корр. В. А. Демаков, к. б. н. Д. О. Егорова) исследования микробиологической деструкции конгенеров ПХБ и их производных были продолжены. В качестве бактериального деструктора был использован авторский штамм *Rhodococcus wratislaviensis* KT112-7 (*R. wratislaviensis* KT112-7), выделенный из техногенно-минеральных образований предприятия БКРУ1 ОАО «Уралкалий» (г. Березники, Пермский край). По результатам микробиологической деструкции монохлорированных (ПХБ 1, ПХБ 3) и трихлорированных (ПХБ 29, ПХБ 30) конгенеров ПХБ было установлено, что штамм *R. wratislaviensis* KT112-7 обладает высоким деградациивным потенциалом [15], что позволяет использовать его для исследования бактериальной деструкции производных ПХБ.

### 3.1. Биоразложение смеси полихлорированных гидроксифенилов

В качестве объекта для изучения процесса бактериальной деструкции под действием штамма *R. wratislaviensis* KT112-7 была использована смесь производных ПХБ, полученная в результате гидролиза смеси «Совол» под действием водной щелочи в среде ДМСО. По результатам ГХ-МС было установлено, что результирующая смесь состоит из (гидрокси)полихлорбифенилов (схема 3.1). Основными производными являются (гидрокси)три-, 1-, 4-, 2- и -пентахлорбифенилы 3 и (дигидрокси)тетрахлорбифенилы 4 (рис. 3.1).

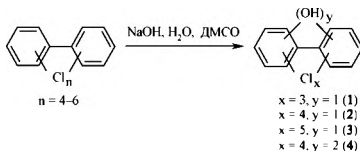


Схема 3.1. Гидролиз конгенов смеси «Совол» под действием водной натриевой щелочи в среде диметилсульфоксида

Для осуществления процесса бактериальной деструкции смесь гидроксифенилов 1-4 (схема 3.1) вносят в суспензию клеток штамма *R. wratislaviensis* KT112-7 и инкубируют в течение пяти суток при 28 °C с аэрированием на круговой качалке [16]. Отбор проб на анализ производят сразу же после внесения исследуемой смеси, а также на первые, третьи и пятые сутки эксперимента.

В результате анализа отобранных проб методом ГХ-ПИД установлено, что за пять суток штамм *R. wratislaviensis* KT112-7 осуществляет деструкцию всех представленных в смеси гидроксиполихлорбифенилов 1-4 на 67 % от начальной концентрации. Максимальная скорость деструкции отмечается в первые сутки эксперимента, она составляет 0.9 мг/мл/сут. К концу инкубации в смеси присутствуют четыре конгенера (гидрокси)тетрахлорбифенилов и два конгенера (гидрокси)пентахлорбифенилов (рис. 3.1). При этом в культуральной среде возможные метаболиты не обнаружены, но зарегистрировано накопление свободных ионов хлора ( $\text{Cl}^-$ ) (до 52 мкМ).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что штамм *R. wratislaviensis* KT112-7 эффективно разлагает гидроксиполихлорбифенилы без накопления токсичных промежуточных продуктов и может быть использован в технологиях очистки окружающей среды от подобных соединений.

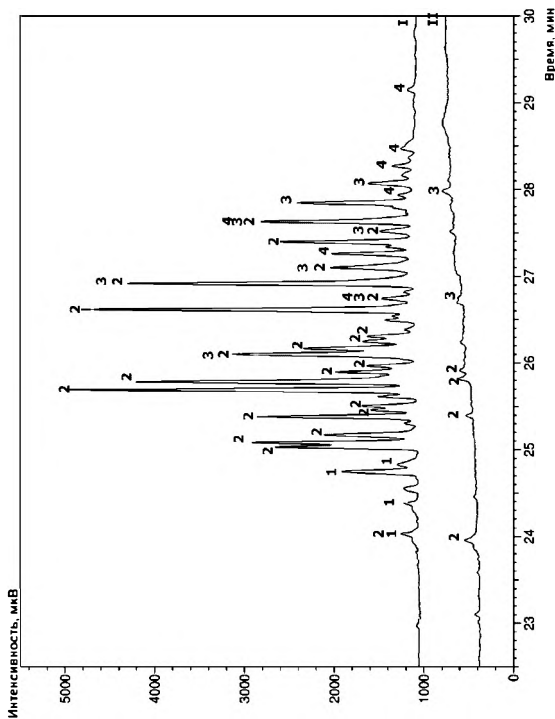


Рис. 3.1. Хроматограммы:

I – смеси (гидрокси)полихлорбифенилов (шифры соединений указаны на схеме 3.1);  
 II – продуктов бактериальной деградации (гидрокси)полихлорбифенилов через 5 суток

### 3.2. Биоразложение водорастворимых производных полихлорбифенилов

В разделе 2.2.8.3 представлены данные о синтезе водорастворимых смесей А и Б, полученных в результате взаимодействия смеси «Совол» с ПЭГ-4 и ПЭГ-22 соответственно в присутствии щелочи (схема 3.2).

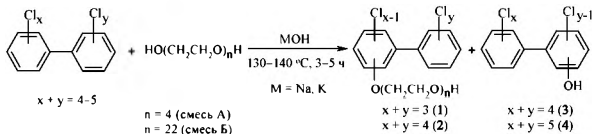


Схема 3.2. Результаты взаимодействия конгенов смеси «Совол» с полиэтиленгликолями (ПЭГ-4 и ПЭГ-22) в присутствии калийной щелочи

В обоих случаях неизменными в условиях реакции остаются некоторые тетрахлорбифенилы (ПХБ 44, ПХБ 49, ПХБ 52, ПХБ 47) и трихлорбифенил (ПХБ 28), а в случае взаимодействия с ПЭГ-4 – еще и тетрахлорированный конгенер (ПХБ 66) и пентахлорбифенил (ПХБ 95) (рис. 3.2, 3.3). Состав смесей А и Б представлен в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Состав смесей А и Б, подвергнутых бактериальной деструкции

Смесь	Концентрация компонентов смесей, подвергнутых бактериальной деструкции, мг/мл			Концентрация смеси для деструкции, мг/мл
	ПХБ	1, 2	3, 4	
А	0,090 ± 0,001	0,126 ± 0,001	0,084 ± 0,002	0,300 ± 0,002
Б	0,060 ± 0,002	0,443 ± 0,003	0,097 ± 0,002	0,600 ± 0,003

Для осуществления процесса бактериальной деструкции смесь А или Б в виде водного раствора вносят во флаконы с суспензией клеток штамма-деструктора *R. wratislaviensis* KT112-7, далее инкубируют на термостатируемой качалке при 28 °С в течение 5 суток [17; 18]. Пробы для анализа эффективности бактериальной деструкции отбирают сразу же после внесения смесей А или Б, а также на первые, третьи и пятые сутки.

По результатам анализа культуральной жидкости методом ГХ-МС установлено, что штамм *R. wratislaviensis* KT112-7 осуществляет деструкцию всех компонентов смеси А. Через 24 ч инкубации отмечена 100 %-я



деструкция (полиэтиленгликокси)производных 1, 2 и пентахлорбифениолов 4, зафиксировано присутствие следовых количеств ПХБ 49, ПХБ 52 и тетрахлорбифениолов 3. К концу пятых суток культивирования полихлорбифениолы 3, 4 из смеси А не обнаружены, а деструкция остаточных конгенов ПХБ составляет 90 % (остаточное количество ПХБ в культуральной среде –  $0,0088 \pm 0,004$  мг/мл) (рис. 3.2).

Отметим, что тетрахлорбифенилы ПХБ 49 и ПХБ 52, содержащиеся в смеси А как непрореагировавшие с ПЭГ-4 конгены, являются наиболее устойчивыми к микробной атаке, так как содержат атомы хлора в *орто*- и *мета*-положениях. Однако динамика их убыли свидетельствует о способности штамма *R. wratislaviensis* KT112-7 осуществлять трансформацию данных конгенов. По уровню деструкции наиболее устойчивых конгенов ПХБ штамм *R. wratislaviensis* KT112-7 не уступает штаммам рода *Rhodococcus*, исследованным ранее, и превосходит известные штаммы-деструкторы [5; 19–22].

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 полихлорированных пентандиеновых и бензойных кислот [4, 5, 17, 21] (схема 3.3, приведена в авторской редакции из статьи [4]).

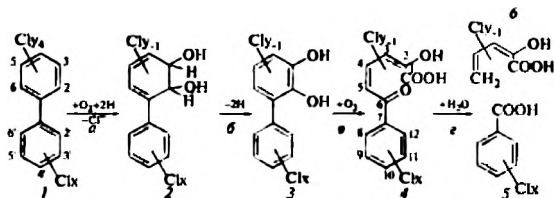


Схема 3.3. Окисление полихлорбифенилов под действием аэробных бактериальных штаммов (по данным статьи [4])

Однако в результате спектрофотометрического анализа культуральной жидкости со смесью А наличие каких-либо перечисленных выше продуктов разложения не установлено, но отмечено накопление ионов хлора ( $Cl^-$ ) ( $0,39 \pm 0,02$  мМ на третьи сутки эксперимента,  $0,83 \pm 0,03$  мМ – на пятые сутки). Согласно результатам ЭА, исходная смесь А содержит 13,58 % элемента Cl. С учетом количества смеси А, использованным для деструкции, максимальное количество ионов

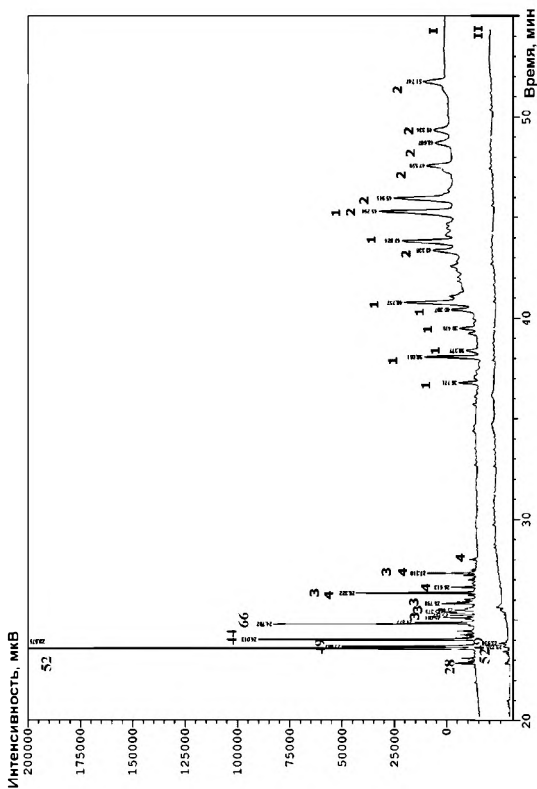


Рис. 3.2. Хромограммы:

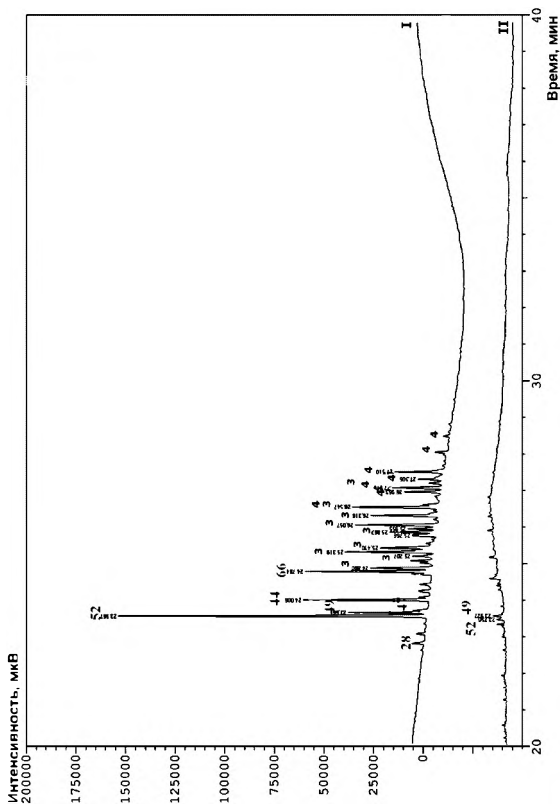
I – смеси А (шифры соединений указаны на схеме 3.2); II – продуктов бактериальной деградации смеси А через 5 суток

хлора в среде при полном разложении и дехлорировании смеси должно составить 1,15 мМ. Несмотря на то, что к концу эксперимента количество  $\text{Cl}^-$  в среде ниже, чем максимально возможное, полученный результат позволяет предположить, что при разложении компонентов смеси А накопления хлорированных продуктов не происходит. Разница между выделенным количеством ионов хлора и содержащимся в смеси А обусловлена тем, что часть атомов хлора еще связана в молекулах не до конца разложившихся конгенов ПХБ 49 и ПХБ 52.

По результатам бактериальной деструкции смеси Б установлено, что уже через одни сутки ее культивирования со штаммом *R. wratislaviensis* KT112-7 происходит изменение состава смеси, а через пять суток фиксируются лишь следовые количества полихлорбифенилов 3, 4 и непрореагировавших с ПЭГ-22 конгенов ПХБ (рис. 3.3).

Отметим: как и в случае деструкции смеси А, в культуральной среде промежуточные продукты бактериального разложения всех компонентов смеси Б не зарегистрированы. Установлено накопление  $\text{Cl}^-$  ( $1,38 \pm 0,02$  мМ на третьи сутки культивирования,  $1,65 \pm 0,02$  мМ – на пятые). Количество свободных ионов хлора, таким образом, приближается к максимально возможному при полном дехлорировании смеси Б: по ЭА содержание элемента Cl в смеси Б составляет 10.41 %, в использованном количестве смеси Б – 1.76 мМ. Так как незначительная часть  $\text{Cl}^-$  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.

По результатам проведенных исследований установлено, что уровень бактериальной деструкции остаточных ПХБ в смеси Б выше, чем при разложении аналогичных конгенов ПХБ из смеси А. Наиболее активно разлагаются конгенеры ПХБ, содержащие в одном из ароматических циклов атомы хлора в *орто*- и *пара*-положениях (ПХБ 47, ПХБ 66). Они проявляют 100 %-ю деструкцию за пять суток, а конверсия наиболее устойчивых к бактериальному разложению (ПХБ 49, ПХБ 52) к концу эксперимента составляет 95 %. Полученный результат, вероятно, обусловлен тем, что концентрация ПХБ в смеси Б ниже (примерно 2/3 от количества ПХБ из смеси А) (табл. 3.1) 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 А и Б, эффективнее, чем известные штаммы-деструкторы ПХБ рода *Rhodococcus* [5; 19–22].



**Рис. 3.3.3. Хроматограммы:**

I – смеси Б (шифры продуктов указаны на схеме 2.1); II – продуктов бактериальной деструкции смеси Б через 5 суток

В литературе представлены лишь единичные исследования по разложению моно- и дихлорбифениолов бактериальными штаммами. В статье [23] показана способность бифенилдиоксигеназ (фермента, осуществляющего первую реакцию окисления замещенных бифенилов), выделенных из штаммов *Burkholderia* sp. LB400 и *Comamonas testosteroni* B-356, осуществлять окисление незамещенного цикла 3-хлорбифенил-2-ола, 5-хлорбифенил-2-ола и 3,5-дихлорбифенил-2-ола [23]. В связи с этим полученные нами данные об активности штамма *R. wratislaviensis* KT112-7 к средне- и высокозамещенным полихлорбифениолом **3**, **4** (схема 3.2) представляют значительный интерес и позволяют предположить, что штамм *R. wratislaviensis* KT112-7 может быть использован для разложения/удаления из почвы низко- и среднхлорированных бифениолов.

### 3.3. Биоразложение нерастворимых в воде производных полихлорбифенилов

В разделе 2.2.6.1 представлены сведения о синтезе смеси **В**, полученной в результате взаимодействия смеси «Совол» с 2-АЭ при 110 °С (схема 3.4). По результатам ГХ-МС, смесь **В** содержит (2-аминоэтоксиполихлорбифенилы **4**, **5** и гидроксиполихлорбифенилы **6**, **7** (общее название – ПХБ-ЭА), гидроксипроизводные ПХБ **1-3** (общее название – ПХБ-ОН) и непрореагировавшие тетра- и пентахлорбифенилы из смеси «Совол» (рис. 3.4).

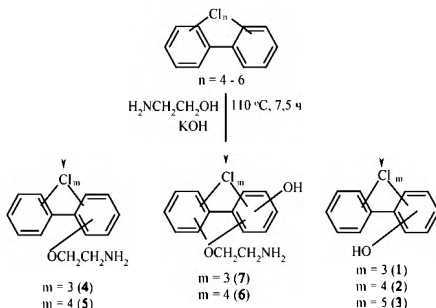


Схема 3.4. Взаимодействие конгенов смеси «Совол» с 2-аминоэтанолом в присутствии калийной щелочи при 110 °С

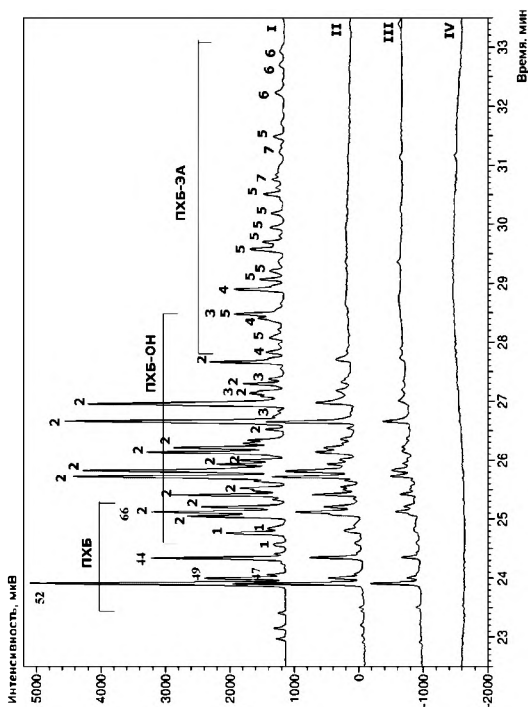


Рис. 3.4. Хроматограммы:

I – смеси В (цифры продуктов указаны на схеме 3.4); II – продуктов бактериальной деградации смеси В через 4 суток, III – продуктов бактериальной деградации смеси В через 11 суток; IV – продуктов бактериальной деградации смеси В через 14 суток

Смесь В представляет собой аморфную вязкую массу коричневого цвета, нерастворимую в воде, несмотря на обилие продуктов с гидрофильными НО-группами 1–3, 6, 7.

Для переноса смеси В в водную среду с целью последующей микробиологической деструкции под действием штамма *R. wratislaviensis* KT112-7 было применено две методики [24]. Первая из них состоит в первоначальном растворении навески смеси В в ацетоне и последующем внесении ацетонового раствора в среду обитания бактериального штамма. Вторая методика связана с подбором ПАВ для образования устойчивой эмульсии смеси В в водной среде.

### 3.3.1. Результаты первой методики

При реализации первой методики достигнута 100 %-я деструкция смеси В за 14 суток. Методом ГХ-ПИД установлено, что штамм *R. wratislaviensis* KT112-7 в первую очередь разрушает производные с аминотоксигруппой 4–7 (ПХБ-ЭА), так как характерные для них пики не регистрируются на хроматограмме уже на четвертые сутки эксперимента. В последующие сутки происходит разложение непрореагировавших тетра- и пентахлорбифенилов, а также гидроксиполихлорбифенилов 1–3 (ПХБ-ОН). В качестве примера ниже представлено изменение содержания компонентов начальной смеси после деструкции на 4-е, 11-е и 14-е сутки (рис. 3.4).

Динамика убыли используемой для биоразложения смеси В имеет вид вогнутой кривой с величиной достоверности аппроксимации 0.99, а удельная скорость деструкции составляет 0.033 (мг/мл)/сут (рис. 3.5). В большинстве случаев динамика убыли труднодоступных субстратов при бактериальной деструкции описывается экспоненциальной кривой, а в среде обнаруживаются остаточные количества разлагаемых соединений [25; 26]. Примеры микробиологической деструкции соединений, подобных смеси В, в литературе не найдены.

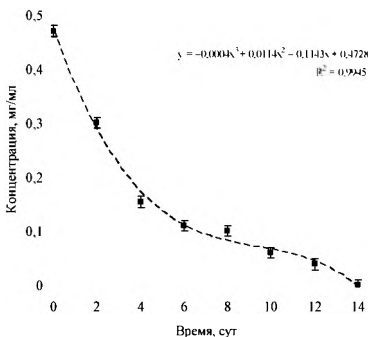


Рис. 3.5. Динамика разложения смеси В штаммом-деструктором *R. wratislaviensis* KT112-7 (первая методика)

Методом ВЭЖХ и спектрофотометрии было установлено, что в продуктах бактериальной деструкции смеси В присутствуют хлор- и гидроксизамещенные бензойные кислоты 7–10, а также катехол 11 (рис. 3.6, 3.7). Известно, что гидроксibenзойные кислоты и катехол являются промежуточными соединениями при микробном разложении хлорбензойных кислот [27].

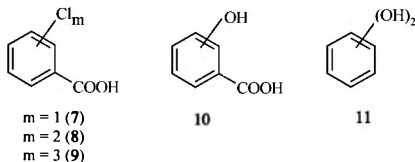


Рис. 3.6. Промежуточные продукты бактериальной деструкции смеси В

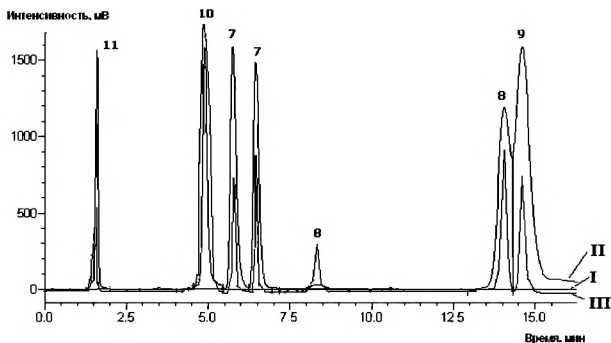


Рис. 3.7. Хроматограммы (условия ВЭЖХ) смеси промежуточных продуктов, образовавшихся в результате бактериальной деструкции смеси В штаммом *R. wratislaviensis* KT112-7:  
I – 0 суток; II – 7 суток; III – 14 суток

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



### 3.3.2. Результаты второй методики

В литературе отсутствуют сведения о применении ПАВ для эмульгирования (сuspендирования) 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 один-два порядка), чем количества ПХБ, подвергшихся последующей биodeградации.

В исследовании [12] показано, что ионогенные ПАВ (алкил(алкилен)сульфонаты натрия *Hostapur SAS 60*, *Nansa LSS 38/AS*) по сравнению с неионогенными ((алкилфенокси)полиэтоксиэтанола. *Igepal CO-630*, *Igepal CO-080*; сложные эфиры карбоновых кислот *Sorbax PMO-20* и др.) хуже вымывают конгенеры ПХБ из почвы, но способствуют их большей биodeградации. В работе [28] установлено, что из трех неионогенных ПАВ наибольшим эффектом для целей биodeструкции ПХБ обладает *Tween 80* (моноолеат (полиэтоксиэтанол)сорбитола) по сравнению с *Tergitol NP* и *Triton X-100* (аналоги *Igepal*).

Для создания стабильной эмульсии смеси **В** в воде в качестве ПАВ использованы также коммерческие продукты. Установлено, что такие ПАВ, как неолы (оксизтилированные 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, неэффективны для перевода смеси **В** 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 **В**, а полученная стабильная эмульсия представляет собой слегка мутную жидкость.

В результате разложения полученной эмульсии штаммом *R. wratislaviensis* KT112-7 концентрация смеси **В** в культуральной среде понизилась на 85 % за 14 суток (рис. 3.8, 3.9). При этом установлено, что происходит разложение не только смеси **В**, но также присутствующих в ней ПАВ. Динамика убыли использованной смеси ПАВ описывается экспоненциальной кривой (величина достоверности аппроксимации 0.94), тогда как динамика убыли смеси **В** 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 В в составе эмульсии (0.009 (мг/мл)/сут). Полученный результат свидетельствует о том, что использованная в качестве ПАВ смесь сульфанола и Berol LFG 61 для штамма *R. wratislaviensis* KT112-7 является более доступным субстратом, чем смесь В.

Аналогичный эффект отмечен при разложении ди-, три-, тетра-, пента- и гексахлорбифенилов штаммами *Burkholderia xenovorans* LB400, *Ralstonia eutropha* H850 и *Rhodococcus globerulus* MB1 в присутствии ПАВ – Triton X-100 [29], который негативно влияет на рост штаммов-деструкторов, что, вероятно, и служит причиной снижения их деградативной активности по отношению к исследуемым ПХБ.

В нашем случае торможение процессов биодеструкции смеси В, 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.

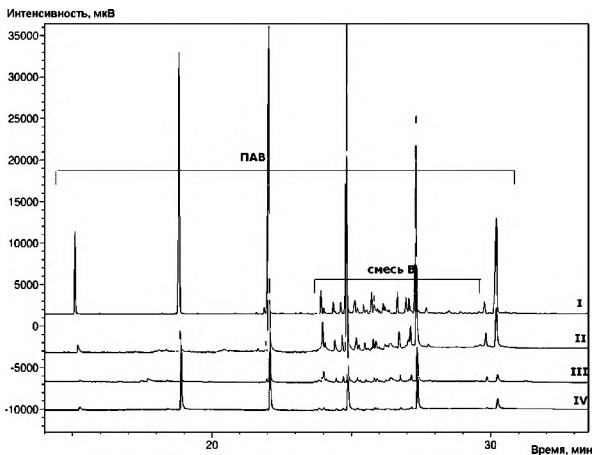


Рис. 3.8. Хроматограммы:

I – суспензии смеси В; II – продуктов бактериальной деструкции суспензии смеси В через 4 суток; III – продуктов бактериальной деструкции смеси В через 11 суток; IV – продуктов бактериальной деструкции смеси В через 14 суток

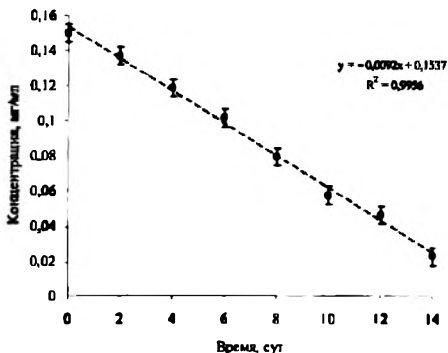


Рис. 3.9. Динамика разложения смеси В штаммом-деструктором *R. wratislaviensis* KT112-7 (вторая методика)

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.

\* \* \*

Практически все усилия международных исследовательских групп, чья работа связана с проблемами обезвреживания техногенных ПХБ, направлены либо на разработку процессов гидродеchlorирования, либо на изучение процессов полной минерализации хлорароматических продуктов. Представленные химические процессы с участием токсичных ПХБ являются альтернативными и пригодны как стадии предподготовки для последующего уничтожения производных ПХБ микробиологическими методами. Здесь самым важным аспектом является перевод гидрофобных конгенов ПХБ в более гидрофильные продукты, доступные для бактериальных штаммов, которые осуществляют свою деятельность в водных средах. Альтернативный путь – подбор эффективных ПАВ для доставки гидрофобных ПХБ или их производных в зону микробиоло-

гической деструкции. Отсюда естественным образом следует вывод о том, что деградативный потенциал бактериальных штаммов будет расходоваться не только на минерализацию ПХБ или их производных, но и на деструкцию самих ПАВ, что приведет к удлинению во времени всего процесса уничтожения техногенных отходов.

## Библиографические ссылки

1. 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. Vol. 64. P. 2020–2025.
2. 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. Šasěk // Chemosphere. 2001. Vol. 43. P. 207–215.
3. Ilori M. O., Robinson G. K., Adebuseye S. A. 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 // J. Environ. Sci. 2008. Vol. 20. P. 1250–1257.
4. Разложение хлорированных бифенилов и продуктов их биоконверсии штаммом *Rhodococcus* sp. B7a / Д. О. Егорова, Е. С. Шумкова, В. А. Демаков, Е. Г. Плотникова // Прикладная биохимия и микробиология. 2010. Т. 46, № 6. С. 644–650.
5. Егорова Д. О., Демаков В. А., Плотникова Е. Г. Разложение смеси (три-гекса)хлорированных бифенилов штаммами рода *Rhodococcus* // Прикладная биохимия и микробиология. 2011. Т. 47, № 6. С. 655–662.
6. Egorova D. O., Demakov V. A., Plotnikova E. G. Bioaugmentation of a polychlorobiphenyl contaminated soil with two aerobic bacterial strains // J. Hazard. Mater. 2013. Vol. 261. P. 378–386.
7. Arensdorf J. I., Focht D. D. Formation of chlorocatechol meta cleavage products by a pseudomonad during metabolism of monochlorobiphenyls // Appl. Environ. Microbiol. 1994. Vol. 60, № 8. P. 2884–2889.
8. Kim S., Picardal F. W. Microbial growth on dichlorobiphenyls chlorinated on both rings as a sole carbon and energy source // Appl. Environ. Microbiol. 2001. Vol. 64, № 4. P. 1953–1955.
9. 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. Vol. 24, № 1. P. 61–68.
10. 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.
11. Biodegradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the presence of a biosurfactant produced on sunflower oil / R. Fiebig, D. Schulze, J.-C. Chung, S.-T. Lee // Biodegradation. 1997. Vol. 8. P. 67–75.

12. 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. Vol. 24. P. 1827–1832.

13. 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.

14. Утилизация полихлорированных бифенилов с использованием химических и биологических процессов / Д. О. Егорова, Е. Г. Плотникова, А. В. Мехасев, Ю. Г. Ятлук, В. А. Демаков, О. Н. Чупахин // *Докл. АН.* 2011. Т. 441, № 3. С. 328–331.

15. Егорова Д. О., Первова М. Г., Горбунова Т. И. Разложение бифенилов, хлорированных по одному из колец молекулы, штаммом *Rhodococcus wratislaviensis* KT112-7 // *Актуальные аспекты современной микробиологии* : сб. тез. VIII Молодеж. школы-конф. с междунар. участием. М., 2012. С. 16–17.

16. Бактериальная деструкция смеси (три-пента)хлорированных гидроксифенилов / Д. О. Егорова, А. В. Мехасев, М. Г. Первова, Ю. Г. Ятлук, В. А. Демаков // *Наука, образование, производство в решении экологических проблем* : в 2 т. (Экология – 2012) : сб. ст. IX Междунар. науч.-технич. конф. Уфа, 2012. Т. 2. С. 47–50.

17. 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.

18. 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. Vol. 50, № 7. P. 722–729.

19. Pieper D. H. Aerobic degradation of polychlorinated biphenyls // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2005. Vol. 67, № 2. P. 170–191.

20. 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. Vol. 61. P. 3353–3358.

21. 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. Vol. 65, № 8. P. 3614–3621.

22. Bedard D. L. Dehalogenation : Microbial processes and environmental applications. The Netherlands, Dordrecht : Kluwer Acad. Publ., 2003. P. 443–465.

23. 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. Vol. 127, № 1. P. 41–48.

24. 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. Рос. акад. наук.* 2014. Т. 454, № 4. С. 411–416.

25. 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. Vol. 172. P. 580–586.

26. 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. Vol. 87. P. 1543–1554.

27. 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.

28. 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. Vol. 16. P. 319–324.

29. Viney L., Bewley R. J. F. Preliminary studies on the development of a microbiological treatment for polychlorinated biphenyls // Arch. Environ. Con. Tox. 1990. Vol. 19. P. 789–796.

## Заключение

Наши знания в области загрязнения окружающей среды ПХБ и их влияния на биологические объекты фрагментарны и ограничены. Вряд ли кто-то представляет себе полную картину степени опасности ПХБ и способы защиты от этих СОЗ. Для того, чтобы быстро и эффективно действовать, необходимо знать как можно больше о природе тех объектов, с которыми мы имеем дело. Данная монография дает информацию как о негативном влиянии ПХБ, так и о многих альтернативных способах избавления от них.

В последние годы проблемы загрязнения окружающей среды ПХБ и их уничтожения отошли на второй план. Регулярно проходившие в начале века форумы под эгидой ЮНЕП, связанные с задачей уничтожения ПХБ, перестали организовываться. Тем не менее, проблема ПХБ существует, она имеет международный характер, и ее придется решать. В противном случае создавшаяся ситуация с ПХБ, наше бездействие и нежелание заниматься проблемой их уничтожения приведут к глобальным нарушениям экологического климата планеты, а существование всего живого на ней будет подвергаться постоянному негативному воздействию как самих ПХБ, так и продуктов их трансформации – ПХДФ и ПХДД.

Для Российской Федерации решение проблемы уничтожения ПХБ является неоднозначным и сложным. С одной стороны, есть понимание, что пиролизический метод (сжигание) уничтожения ПХБ является самым эффективным, с другой – необходимое для этого оборудование, соответствующее международным стандартам, у нас отсутствует. В связи с этим необходимо развитие и привлечение междисциплинарных подходов к проблеме уничтожения ПХБ.

Однако есть весомый тормозящий аспект в проведении мероприятий по уничтожению ПХБ. ПХБ-содержащие отходы являются опасными материалами, и сегодня российским законодательством, кроме инвентаризации, сбора, складирования и хранения, для них не предусмотрено никаких других технологических операций. Но для выполнения требований Стокгольмской конвенции, ратифицированной нашим государством, 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 категории «опасных материалов», и только тогда возмож-

но будет приступить к безопасному и обоснованному обезвреживанию (уничтожению) этих техногенных отходов.

Сегодня для решения проблемы уничтожения ПХБ в Российской Федерации необходима представительная координирующая организация, которая будет реально заниматься этими задачами. Ее штат должны составить как госчиновники, так и квалифицированные специалисты – разработчики технологий обезвреживания ПХБ. Нужны энергичные неравнодушные люди, желающие изменить ситуацию с ПХБ и оздоровить климат планеты с позиций аргументированного и грамотного подхода к решению глобальной международной проблемы загрязнения окружающей среды хлорароматическими продуктами.



## **Масс-спектры конгенов полихлорбифенилов из базы данных NIST05**

В данном приложении представлено 27 масс-спектров конгенов ПХБ, типичных для каждой группы изомеров. Аналитические сведения приведены в соответствии с базой данных NIST05, условия регистрации масс-спектров – ЭИ (70 эВ).

Представленная информация необходима для решения следующих задач: быстрая рутинная идентификация конгенов ПХБ, выделенных из природных матриц (воздуха, почвы, воды); определение состава конгенов масел, содержащих примеси ПХБ или состоящих из ПХБ; качественная и количественная оценка уровней загрязнения ПХБ объектов окружающей природы и производственных площадей; установление реакционной способности отдельных конгенов ПХБ, подвергшихся химическим превращениям или другим методам переработки.

Данные сведения являются руководством для аналитических групп (лабораторий), осуществляющих мониторинг объектов окружающей среды, промышленных предприятий, товаров народного потребления, пищевых продуктов, работающих в области химии хлорароматических соединений, в том числе хлорированных СОЗ.

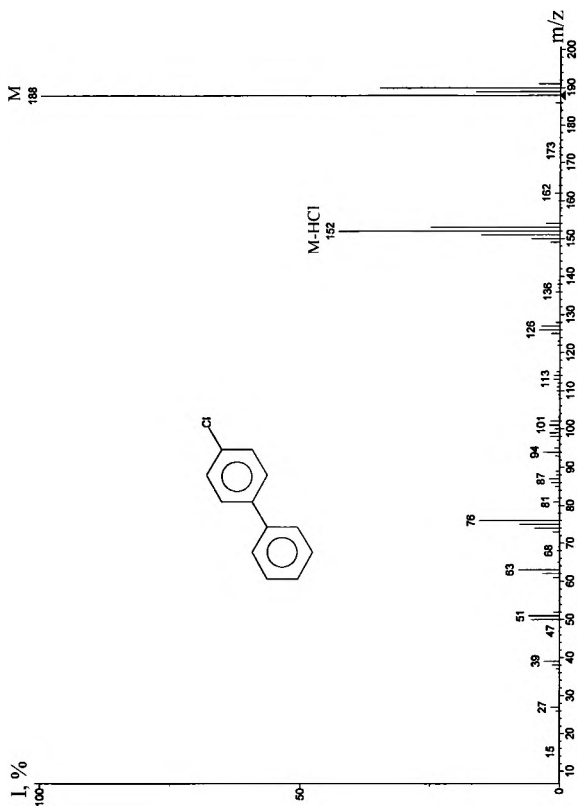


Рис. А.1.1. Масс-спектр 4-хлорбифенила (ПХБ 3)

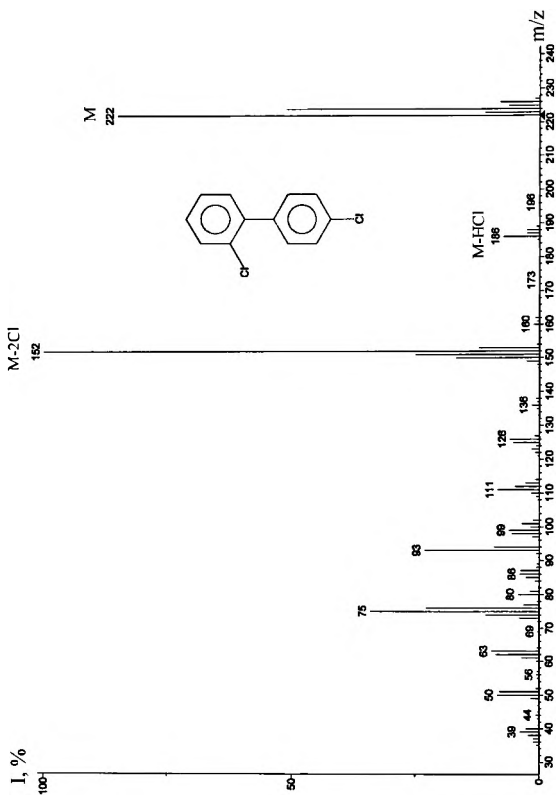


Рис. А.2. Масс-спектр 2,4'-дихлорбифенила (ПХБ 8)

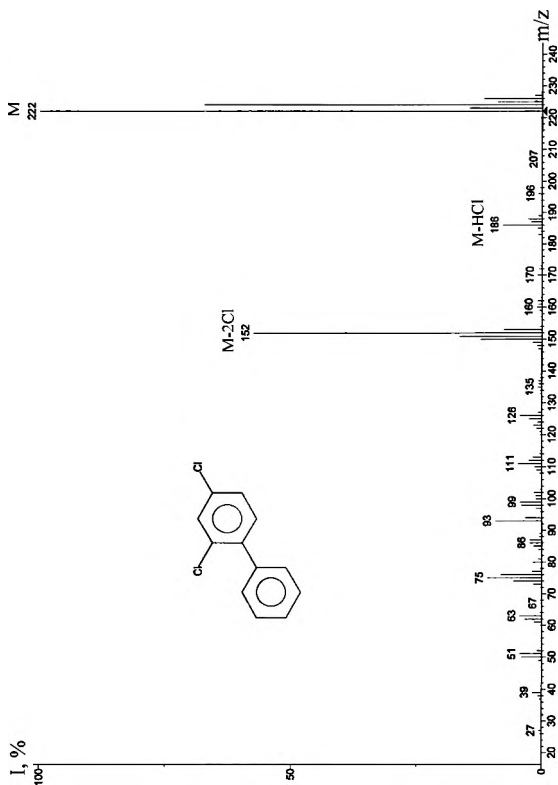


Рис. А.3. Масс-спектр 2,4-дихлорбифенила (ПХБ 7)

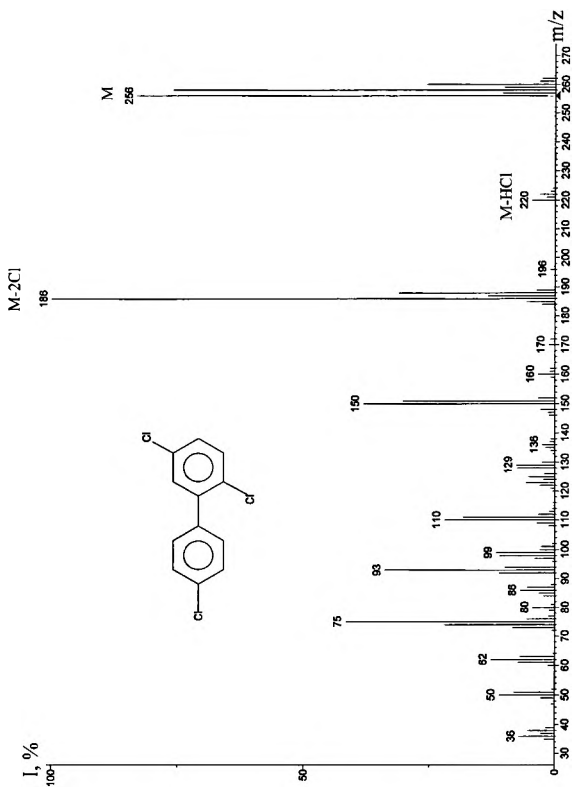


Рис. А.4. Масс-спектр 2,5,4'-трихлорбифенила (ПХБ 31)

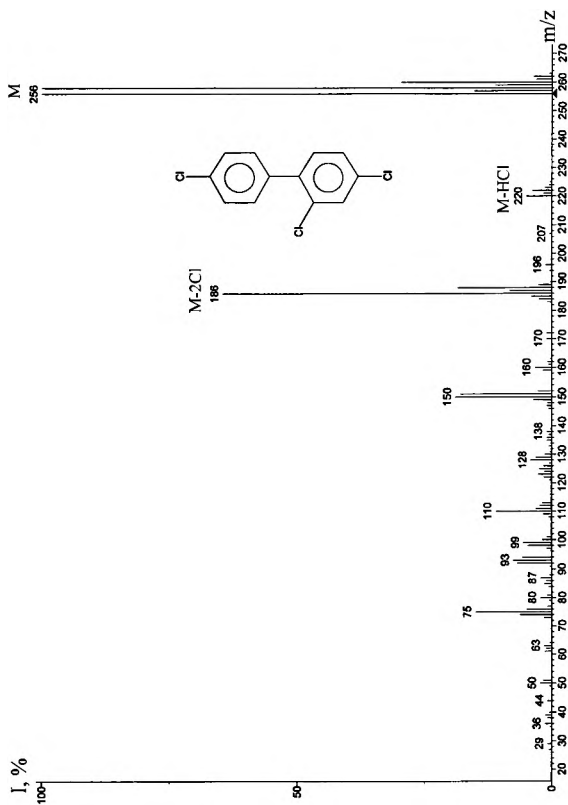


Рис. А.5. Масс-спектр 2,4,4'-трихлорбифенила (ПХБ 28)

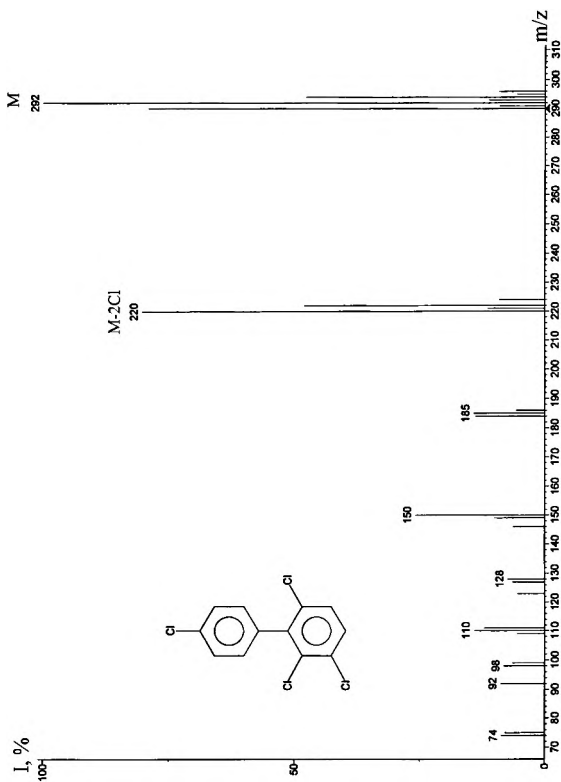


Рис. А.6. Масс-спектр 2,3,6,4'-тетрахлорбифенила (ПХБ 64)

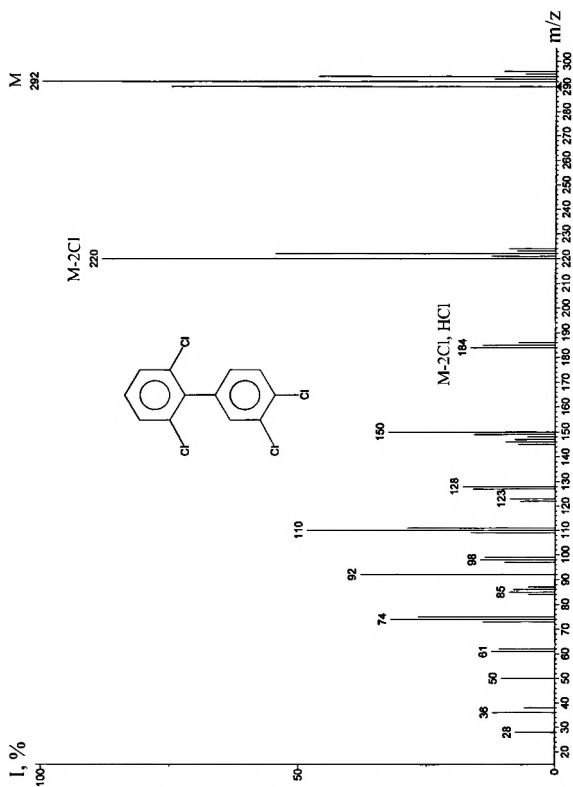


Рис. А.7. Масс-спектр 2,6,3',4'-тетрахлорбифенила (ПХБ 71)



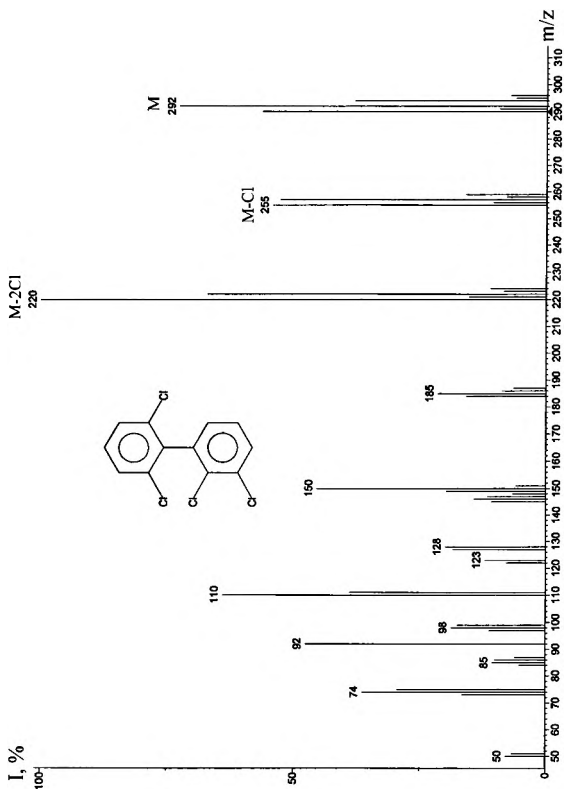


Рис. А.8. Масс-спектр 2,3,2',6'-тетрахлорбифенила (ПХБ 46)

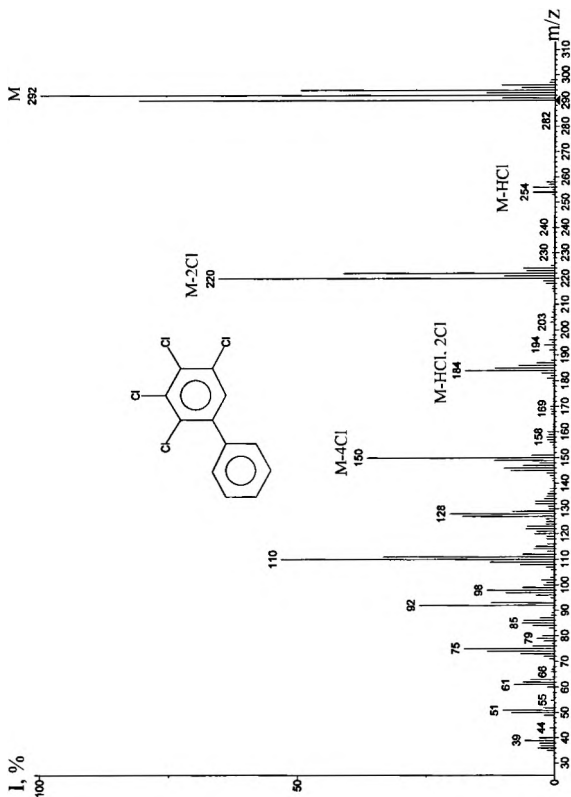


Рис. А.9. Масс-спектр 2,3,4,5-тетрахлорбифенила (ПХБ 61)

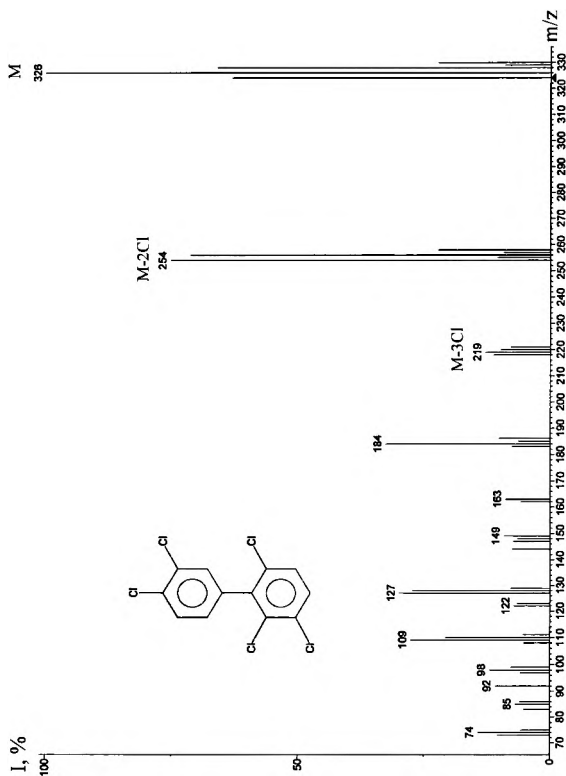


Рис. А.10. Масс-спектр 2,3,6,3',4'-пентахлорбифенила (ПХБ 110)

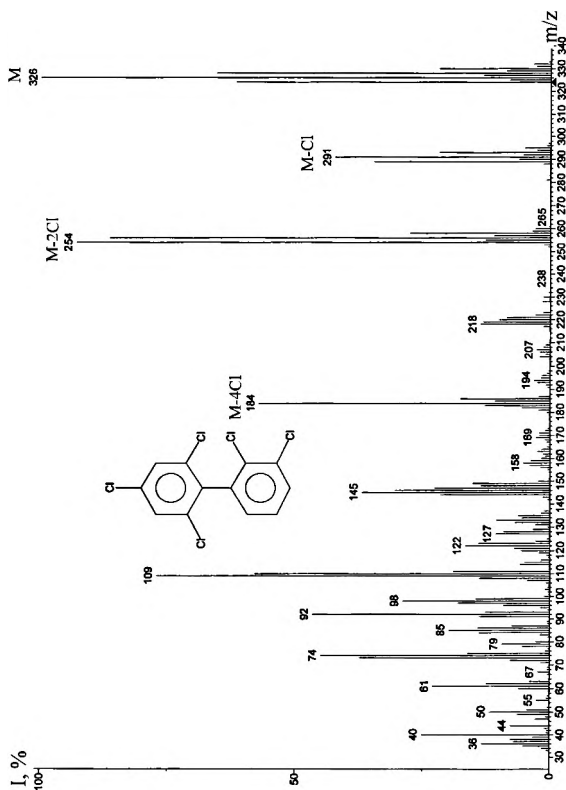


Рис. А.11. Масс-спектр 2,4,6,2',3'-пентахлорбифенила (ПХБ 98)

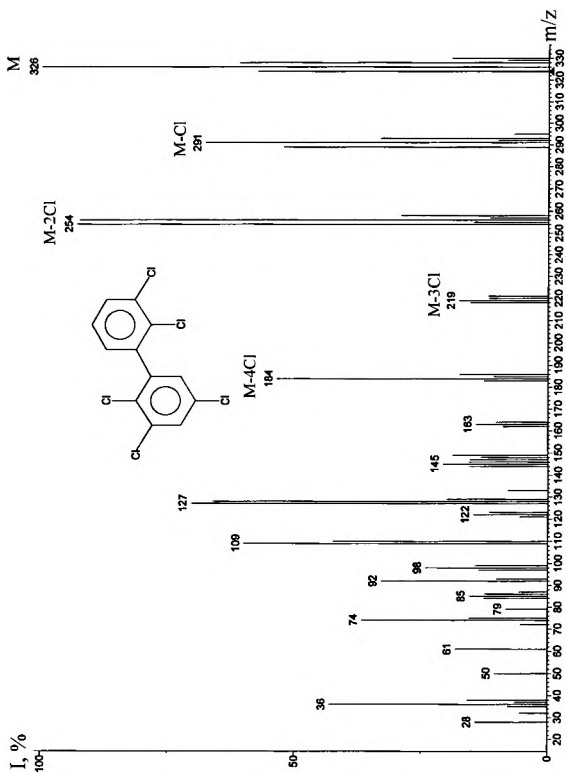


Рис. А.12 – Масс-спектр 2,3,5,2',3'-пентахлорбифенила (ПХБ 83)

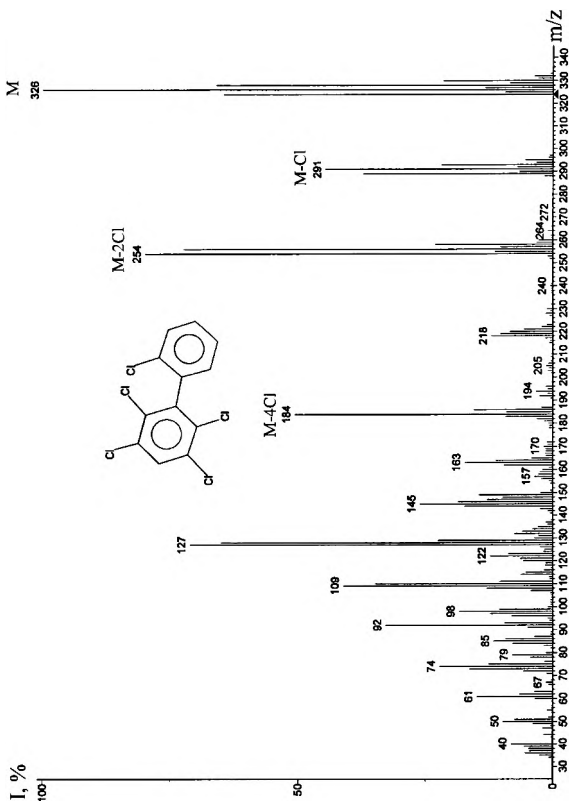


Рис. А.13. Масс-спектр 2,3,5,6,2'-пентахлорбифенила (ПХБ 93)

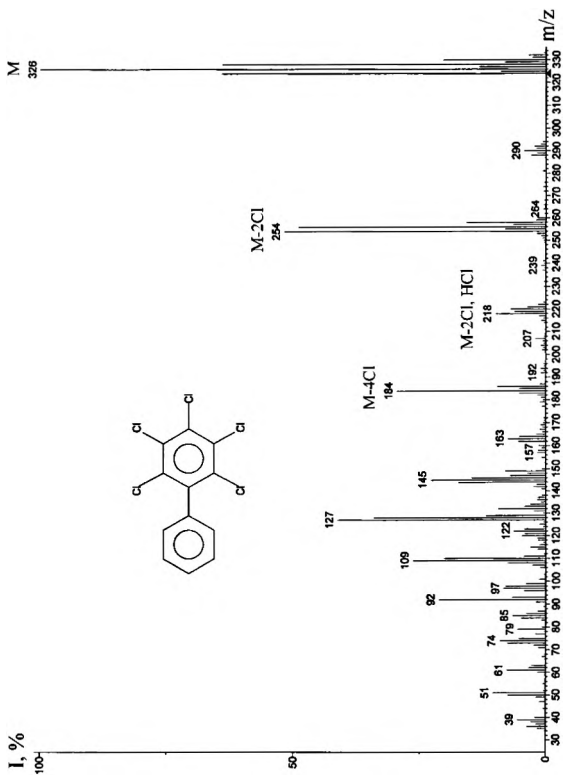


Рис. А.14. Масс-спектр 2,3,4,5,6-пентахлорбифенила (ПХБ 116)

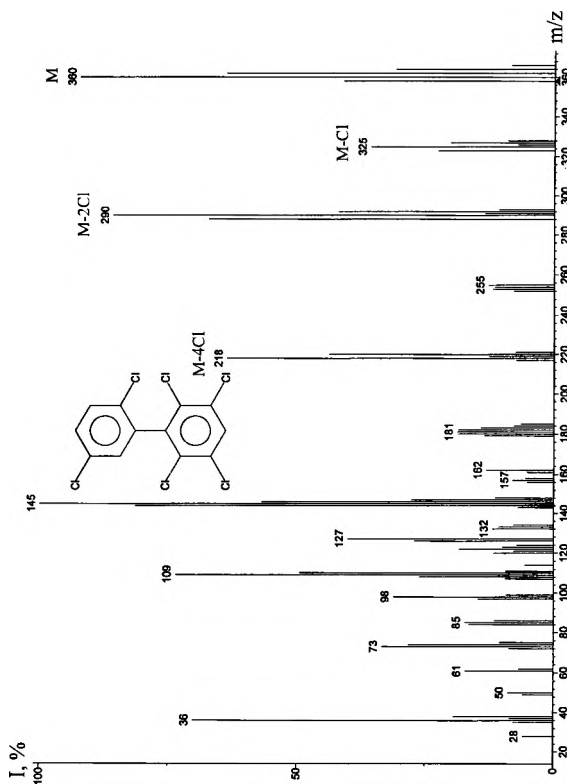


Рис. А.15. Масс-спектр 2,3,5,6,2',5'-гексахлорбифенила (ІХБ 151)



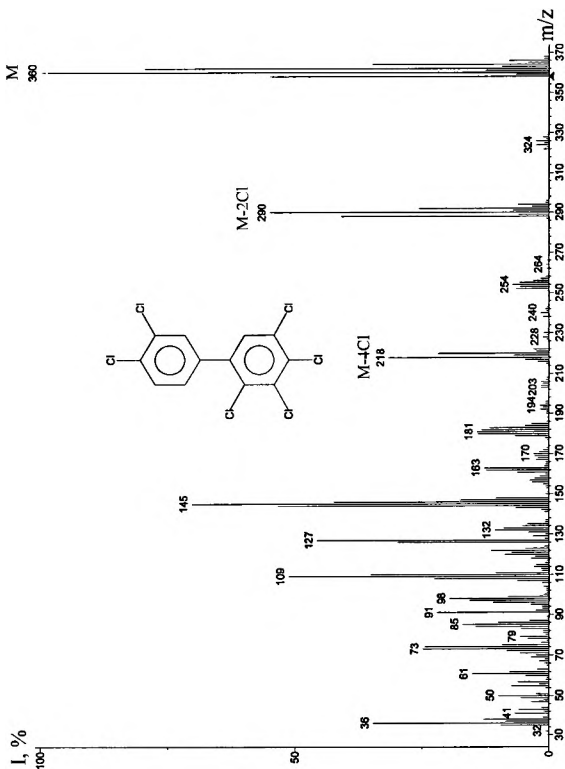


Рис. А.16. Масс-спектр 2,3,4,5,3',4'-гексахлорбифенила (ПХБ 156)

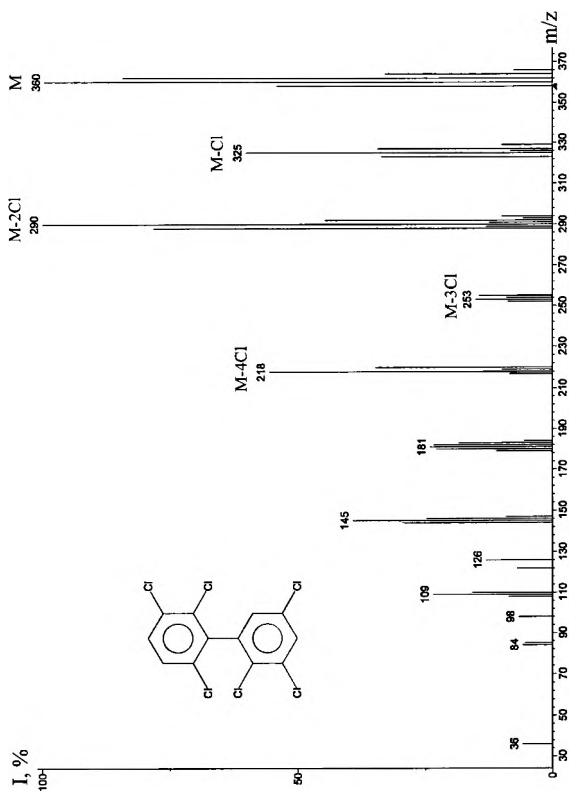


Рис. А.17. Масс-спектр 2,3,5,2',3',6'-гексахлорбифенила (ПХБ 135)

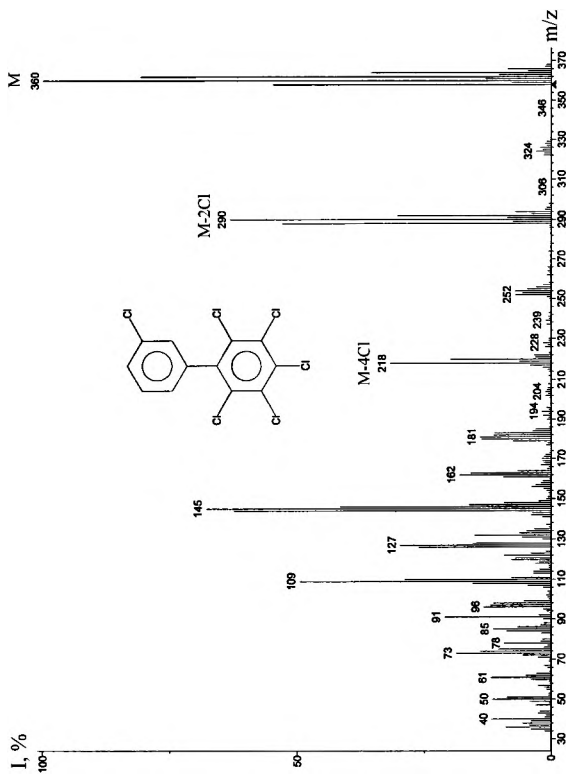


Рис. А.18. Масс-спектр 2,3,4,5,6,3'-гексахлорбифенила (ПХБ 160)

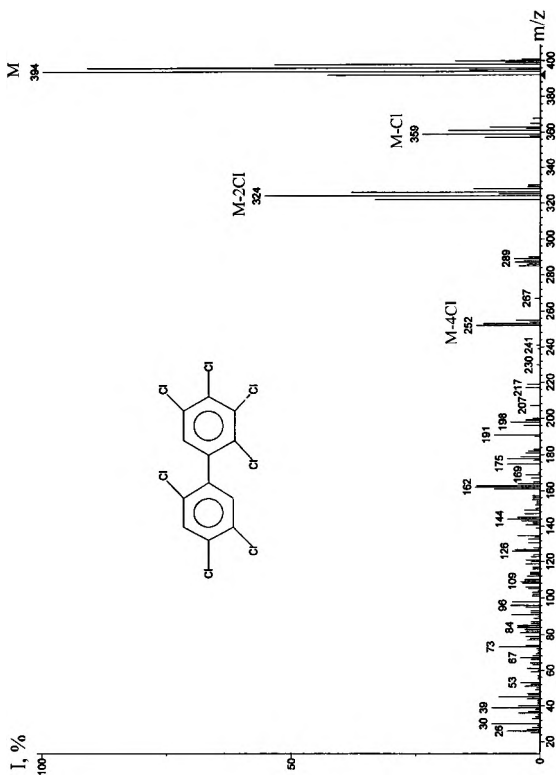


Рис. А.19. Масс-спектр 2,3,4,5,2',4',5'-гептахлорбифенила (ПХБ 180)

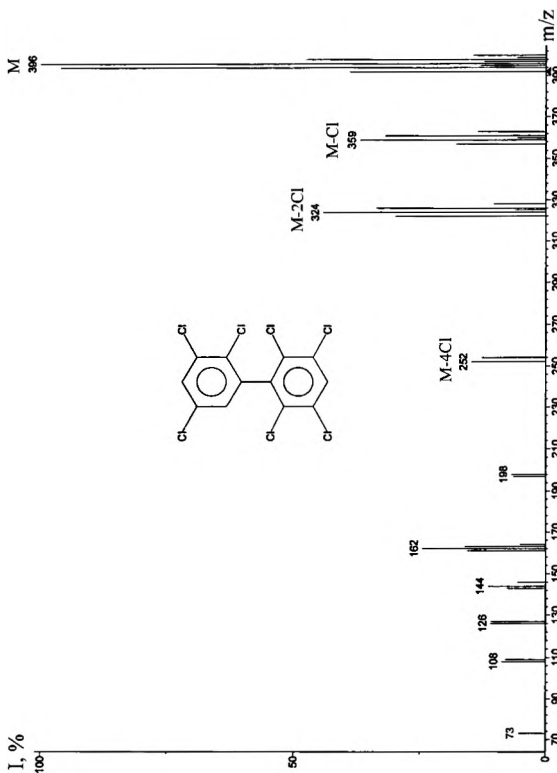


Рис. А.20. Масс-спектр 2,3,5,6,2',3',5'-гептахлорбифенила (ПХБ 178)

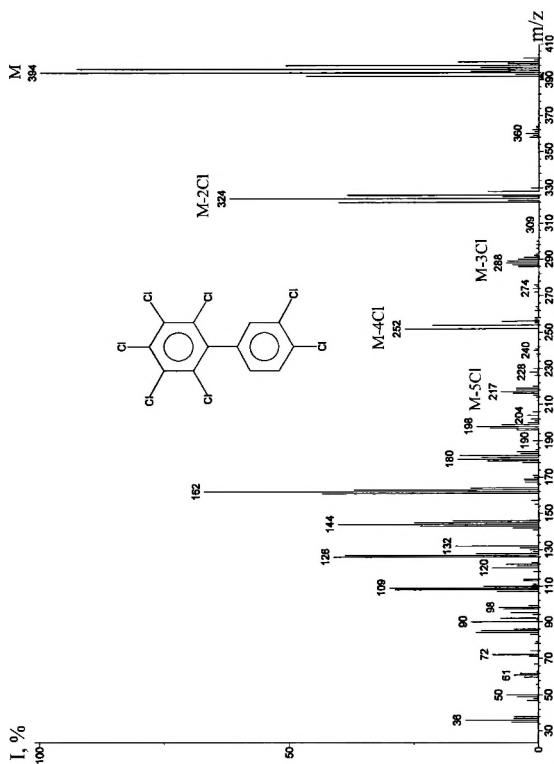
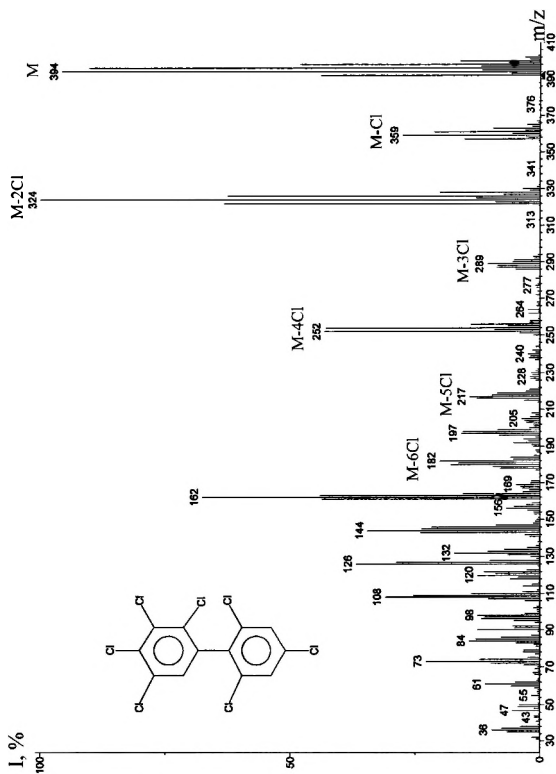


Рис. А.21. Масс-спектр 2,3,4,5,6,3',4'-гептахлорбифенила (ПХБ 190)



Рису. А.22. Масс-спектр 2,3,4,5,2',4',6'-гептахлорбифенила (ПХБ 182)

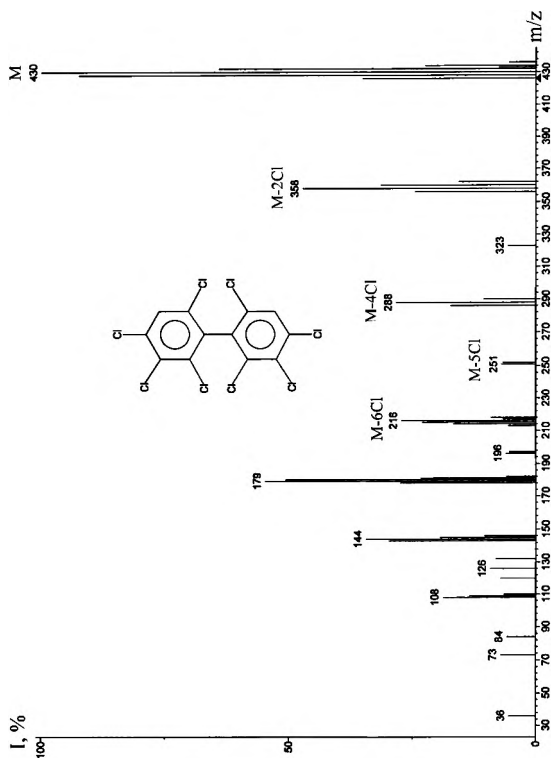


Рис. А.23. Масс-спектр 2,3,4,6,2',3',4',6'-октахлорбифенила (IXB 197)



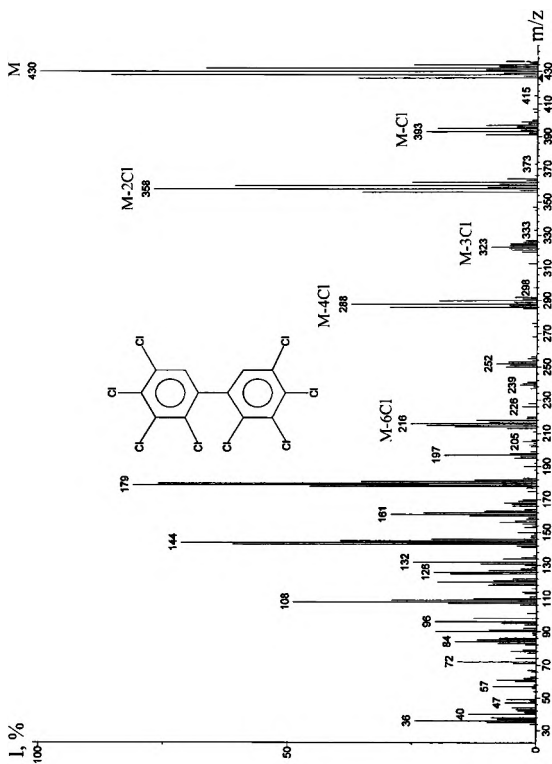


Рис. А.24. Масс-спектр 2,3,4,5,2',3',4',5'-октахлорбифенила (ПХБ 194)

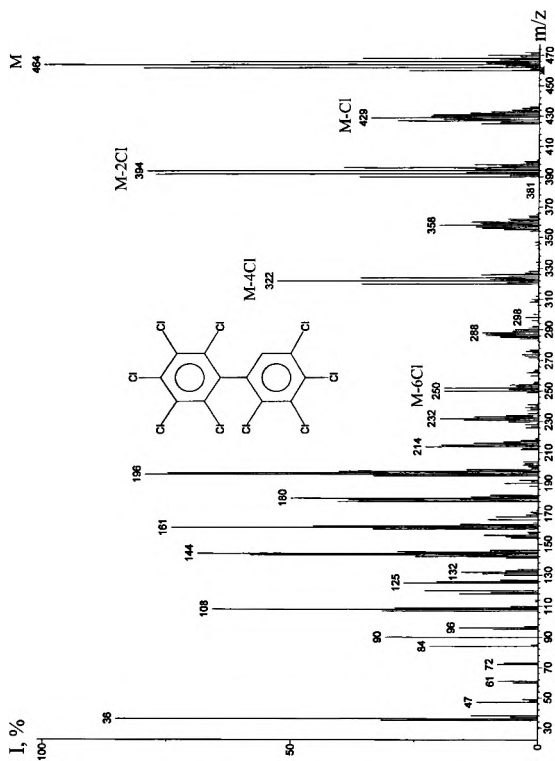


Рис. А.25. Масс-спектр 2,3,4,5,6,2',3',4',5'-нонахлорбифенила (ПХБ 206)

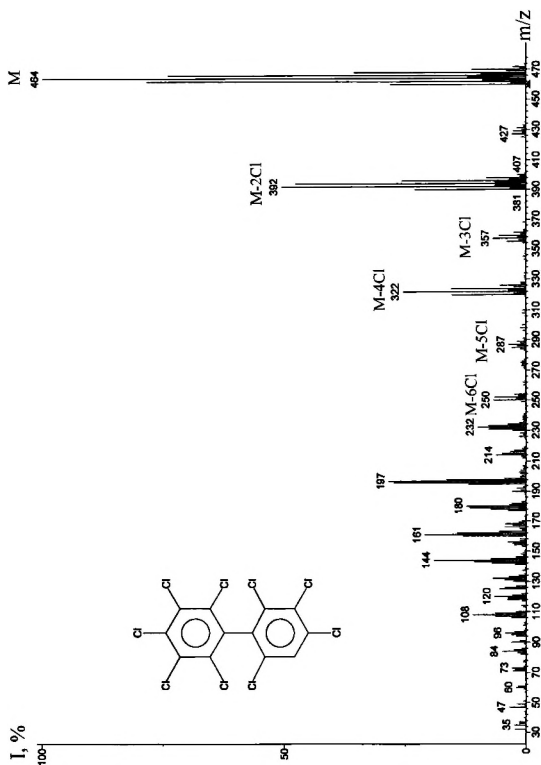


Рис. А.26. Масс-спектр 2,3,4,5,6,2',3',4',6'-нонахлорбифенила (ПХБ 207)

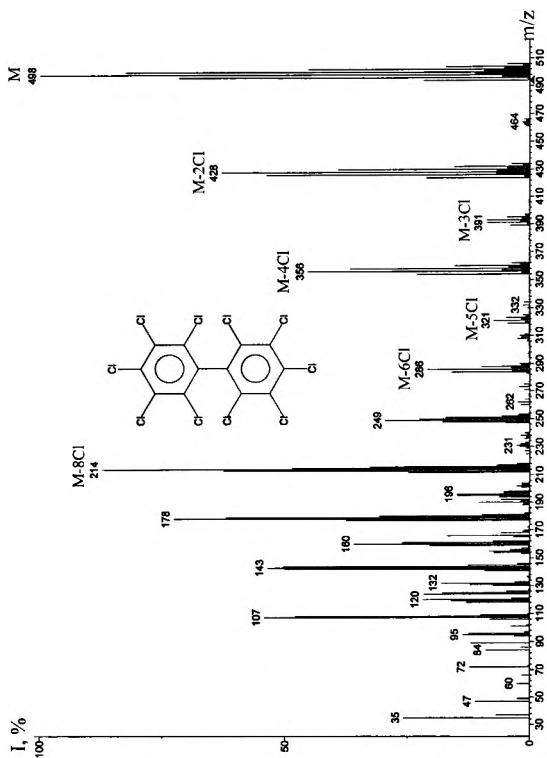


Рис. А.27. Масс-спектр декахлорбифенила (ПХБ 209)

### **Масс-спектры синтезированных конгенов полихлорбифенилов и их производных**

В данном приложении представлены масс-спектры конгенов ПХБ и их производных, синтезированных сотрудниками ИОС УрО РАН. Идентификация химических соединений приведена с привлечением базы данных NIST05, условия регистрации масс-спектров – ЭИ (70 эВ).

Публикуемые сведения являются полезными для научных сотрудников, осуществляющих фундаментальные исследования в области химических превращений хлораренов и поиски реагентных методов обезвреживания (уничтожения) хлорароматических СОЗ.

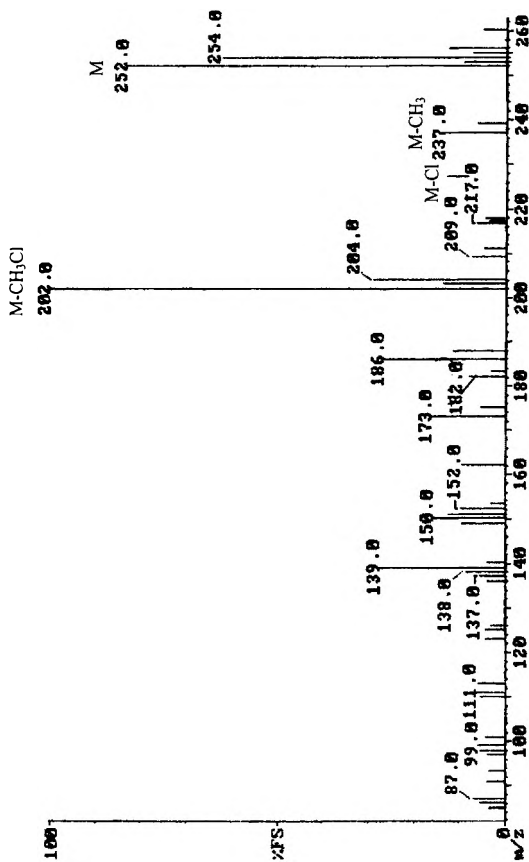


Рис. Б.1. Масс-спектр монометоксиdихлорбензила ( $C_6H_4Cl_2(OCH_3)$ , орто-метокси-изомер)

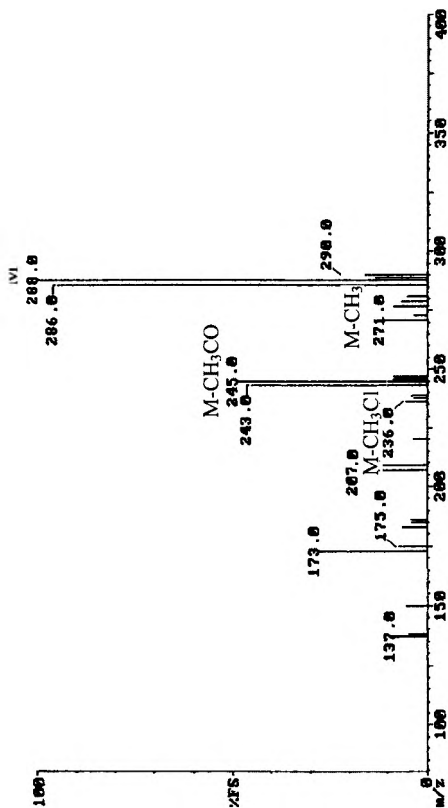


Рис. Б.2. Масс-спектр монометокситрихлорифенила ( $C_{12}H_6Cl_3(OCH_3)$ , *мета*-метокси-изомер)

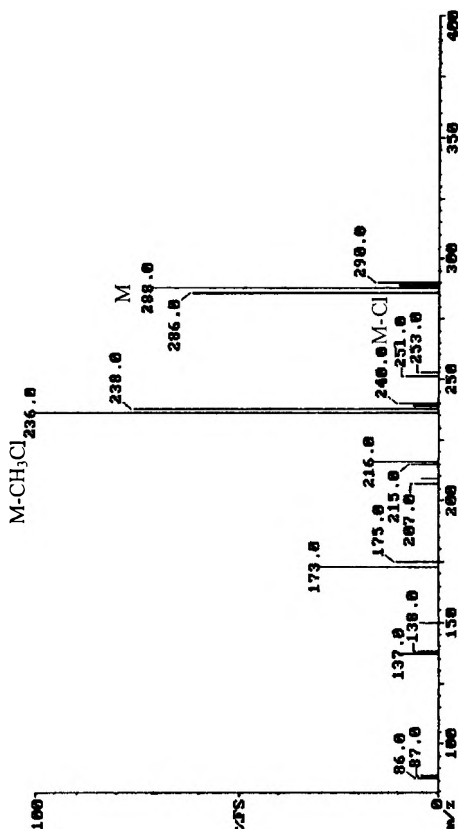


Рис. Б.3. Масс-спектр монометокситрихлорбифенила ( $C_{17}H_{15}Cl(OCH_3)$ , *ortho*-метокси-изомер)



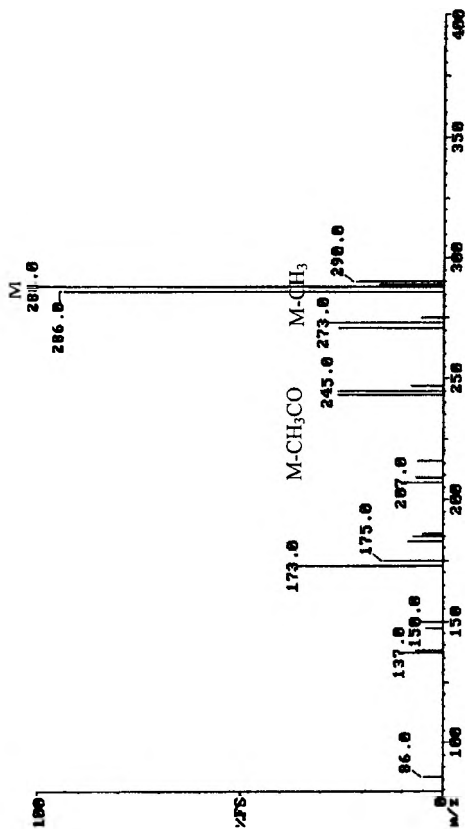


Рис. Б.4. Масс-спектр монометокситрихлорбифенила ( $C_{12}H_6Cl_3(OCH_3)$ , пара-метокси-изомер)

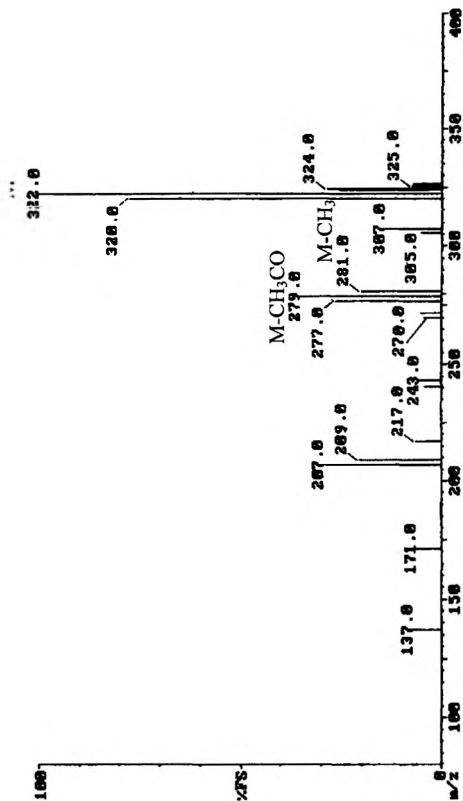


Рис. Б.5. Масс-спектр монометокситетрахлорбифенила ( $C_{12}H_9Cl(OCH_3)$ , мета-метокси-изомер)

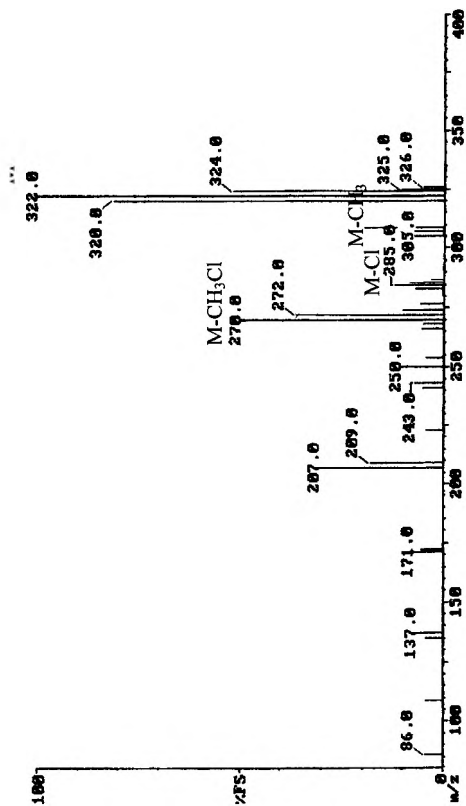


Рис. Б.6. Масс-спектр монометокситетрахлорфенила ( $C_{12}H_{11}Cl(OCH_3)$ , орто-метокси-изомер)

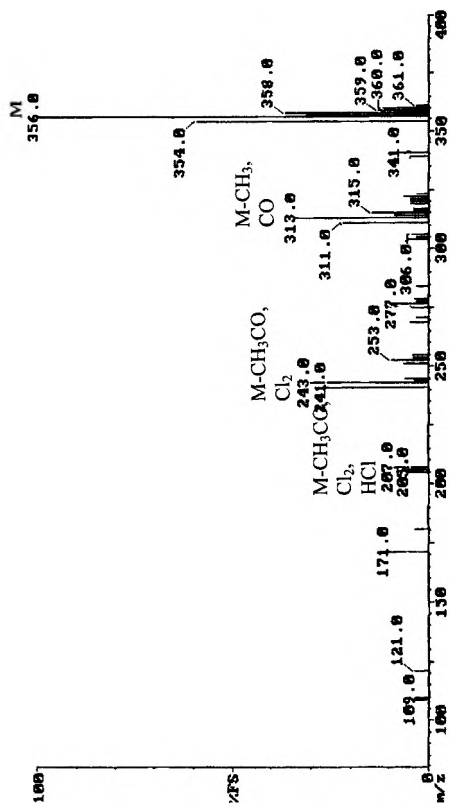
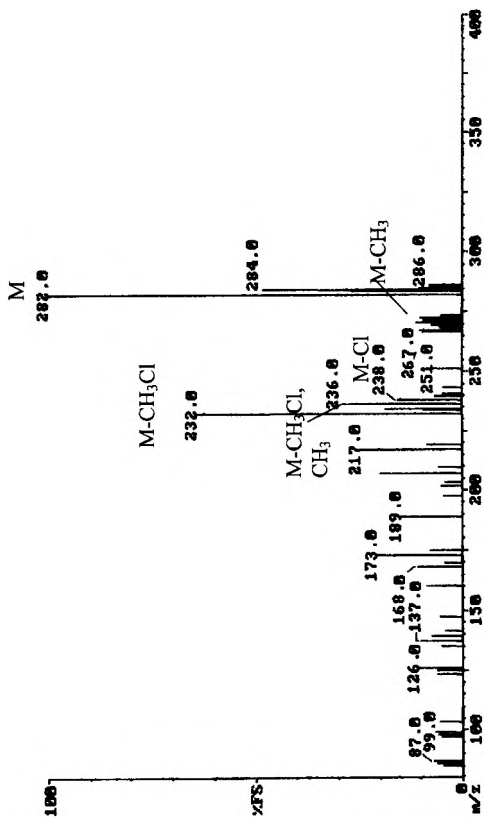


Рис. Б.7. Масс-спектр монометоксифенилхлорбензила ( $C_{12}H_9Cl(OCH_3)$ )

Рис. Б.8. Масс-спектр диметокси-дихлорбензила ( $C_{12}H_6Cl_2(OCH_3)_2$ )

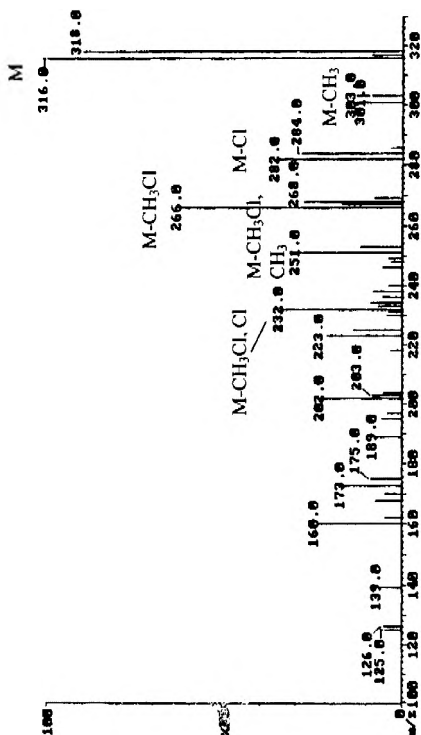


Рис. Б.9. Масс-спектр диметокситрихлорбифенила ( $C_{12}H_7Cl_3(OCH_3)_2$ , орто-метокси-изомер)

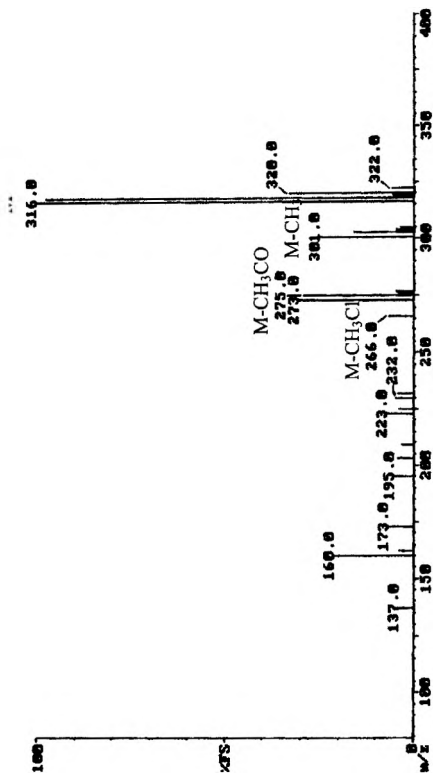


Рис. Б.10. Масс-спектр диметокситрихлорбензила ( $C_6H_2Cl_3(OCH_3)_2$ , пара-метокси-изомер)

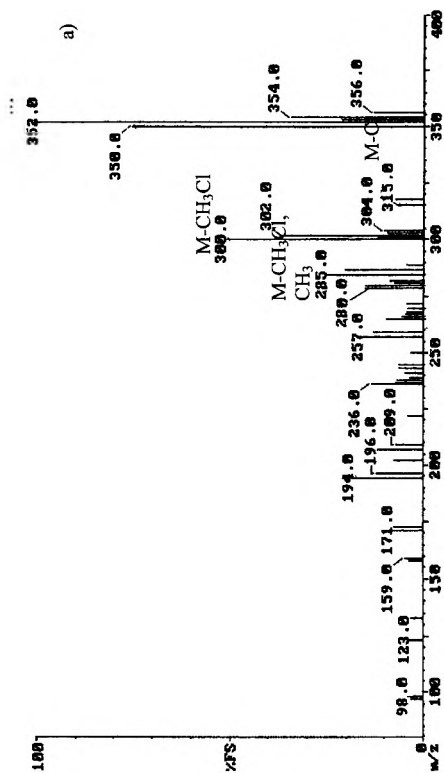


Рис. Б.11. Масс-спектр диметокситетрахлорбензила ( $C_{12}H_{14}Cl(OCH_3)_2$ , орто-метокси-изомер)



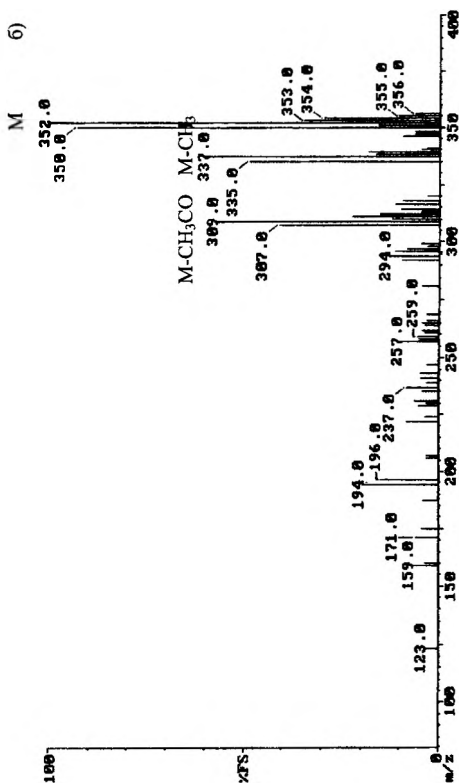


Рис. Б.12. Масс-спектр диметокситетрагидробифенила ( $C_{12}H_4(OCH_3)_4$ , пара-метокси-изомер)

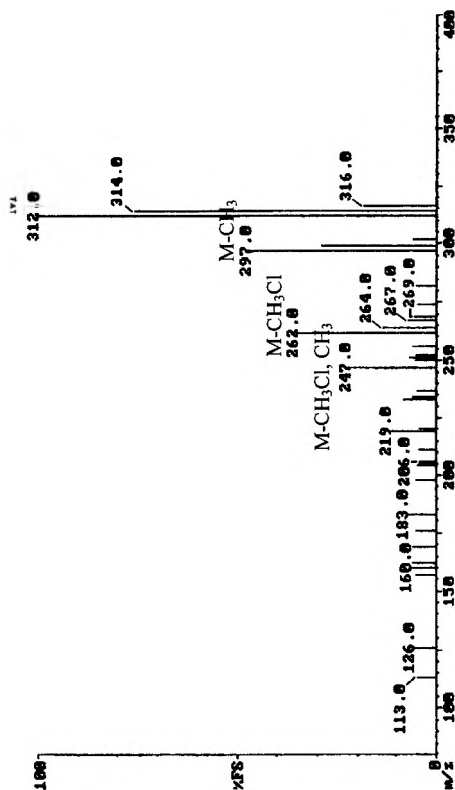
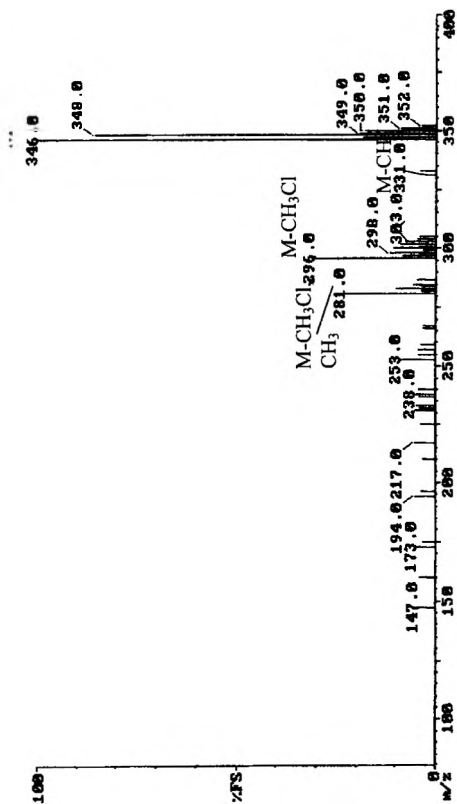


Рис. Б.13. Масс-спектр триметоксидихлорфенила ( $C_{12}H_7Cl_2(OCH_3)_3$ )

Рис. Б.14. Масс-спектр триметокситрихлорбензила ( $C_{12}H_7Cl_3(OCH_3)_3$ )

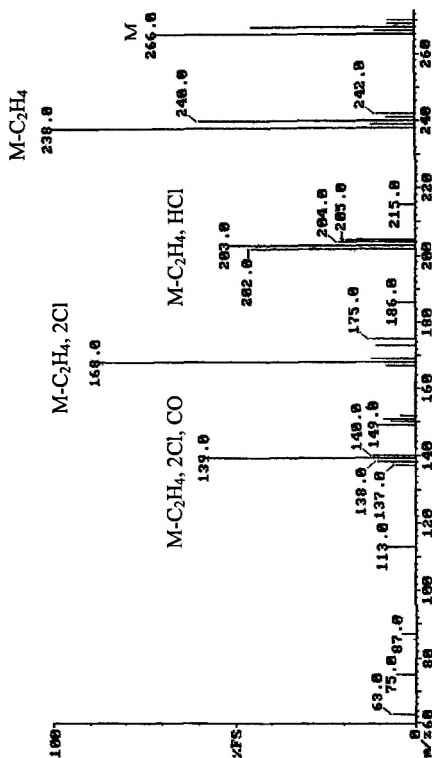
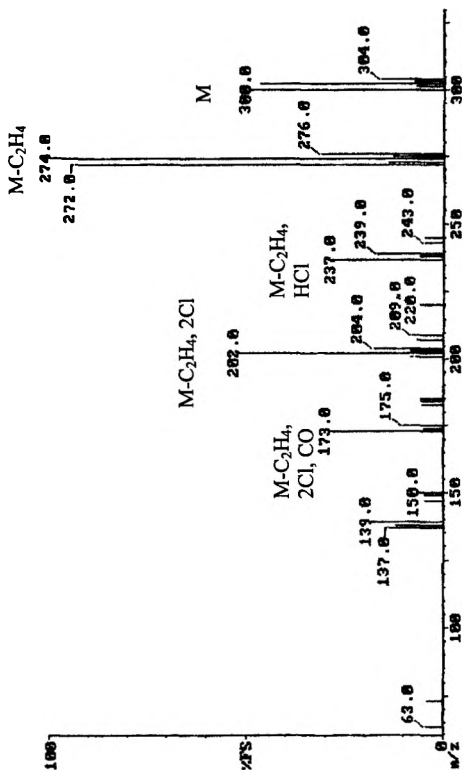


Рис. Б.15. Масс-спектр монооксидхлорбензила ( $C_{12}H_7Cl_2(OC_2H_5)$ )

Рис. Б.16. Масс-спектр монохлортрихлорфенила ( $C_{12}H_9Cl(OC_2H_5)$ )

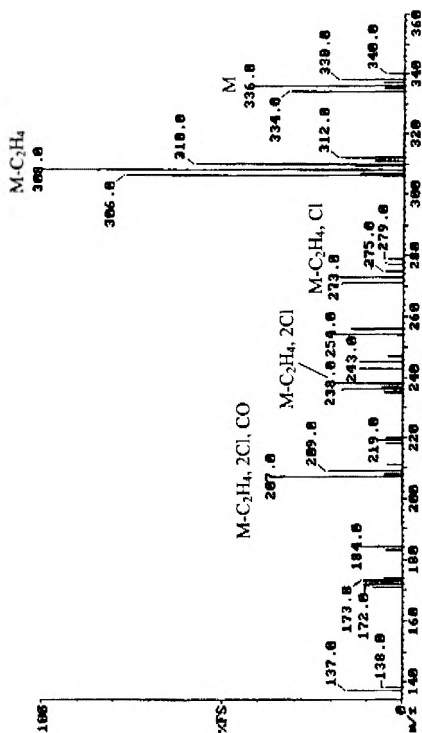


Рис. Б.17. Масс-спектр монохлортетрагидробифенила ( $C_{12}H_9Cl(OC_2H_5)$ )

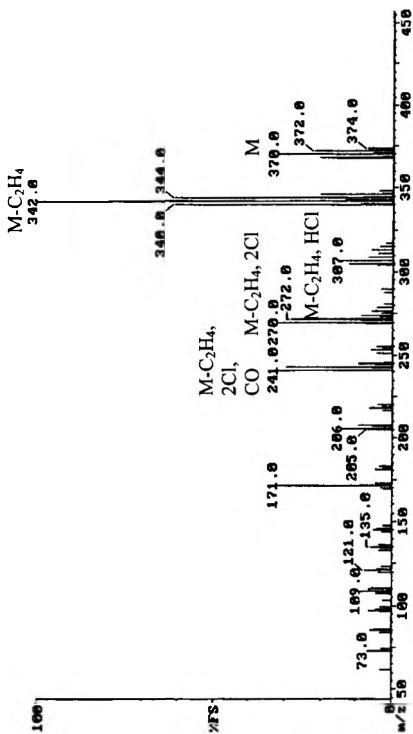


Рис. Б.18. Масс-спектр моноэтоксипентахлорбифенила ( $C_{12}H_4Cl_{10}(OC_2H_5)$ )

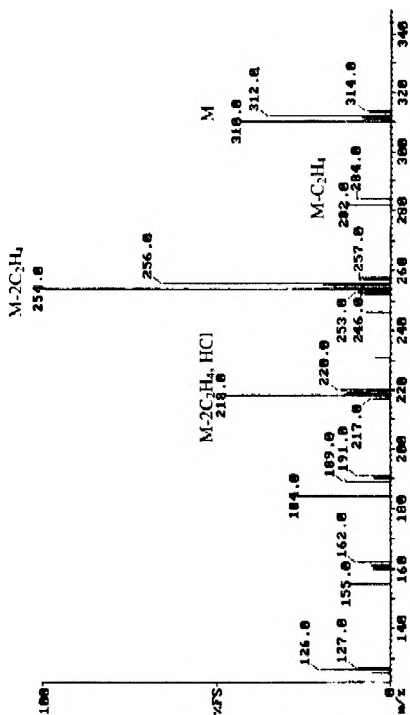
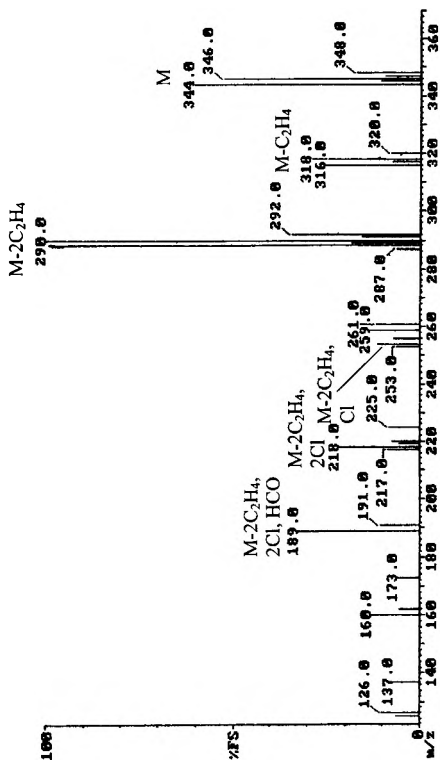


Рис. Б.19. Масс-спектр дитоксидихлорбензила ( $C_{12}H_6Cl_2(OC_2H_5)_2$ )



Рис. Б.20. Масс-спектр диэтокситрихлорбензила ( $C_{12}H_5Cl_3(OC_2H_5)_2$ )

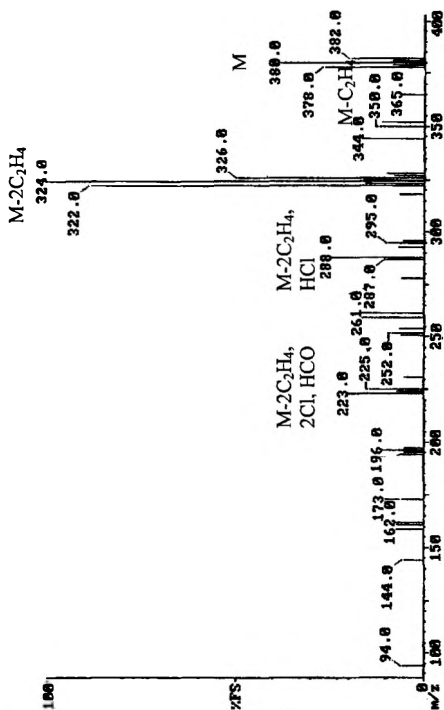
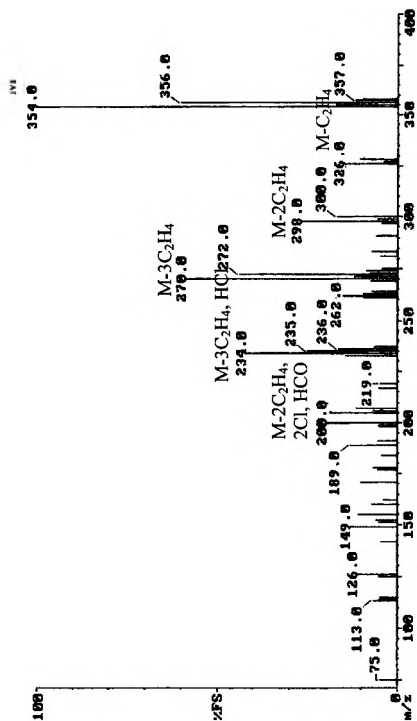


Рис. Б.21. Масс-спектр диэтокситетрахлорбифенила ( $C_{12}H_4Cl_4(OC_2H_5)_2$ )

Рис. Б.22. Масс-спектр триэтоксидихлорбензила ( $C_{12}H_9Cl_2(OC_2H_5)_3$ )

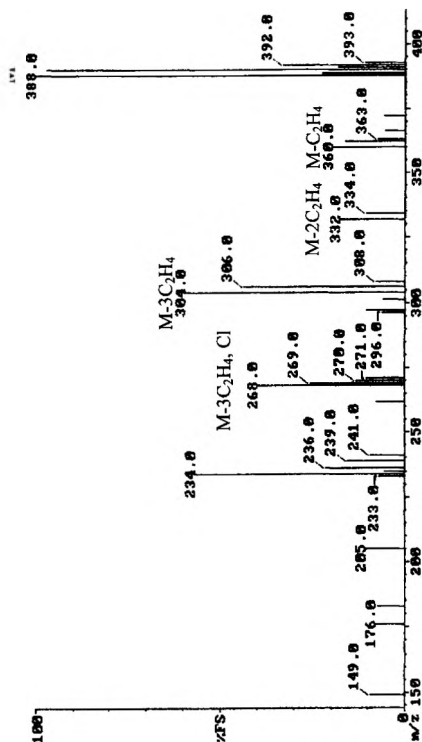
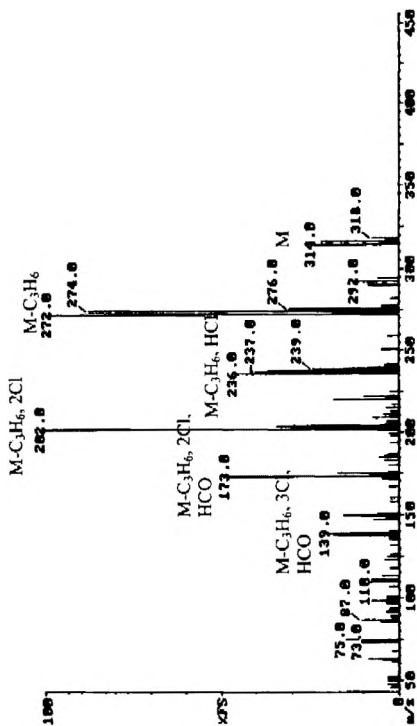


Рис. Б.23. Масс-спектр триэтокситрихлорбензила ( $C_{12}H_9Cl_3(OC_2H_5)_3$ )

Рис. Б.24. Масс-спектр моно-*n*-пропокситрихлорфенила ( $C_{11}H_6Cl_3(OC_2H_5)$ )

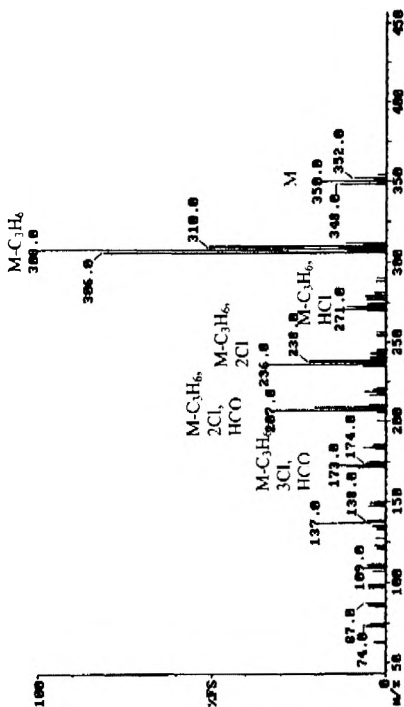
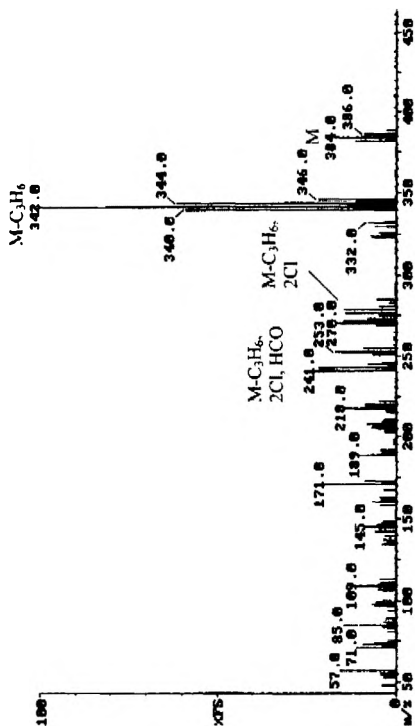


Рис. Б.25. Масс-спектр моно-*n*-пропокситетрахлорифенила ( $C_{17}H_{17}Cl(OC_3H_7)$ )

Рис. Б.26. Масс-спектр моно-*n*-пропоксиэтилфенила ( $C_{12}H_{11}Cl(OC_3H_7)$ )

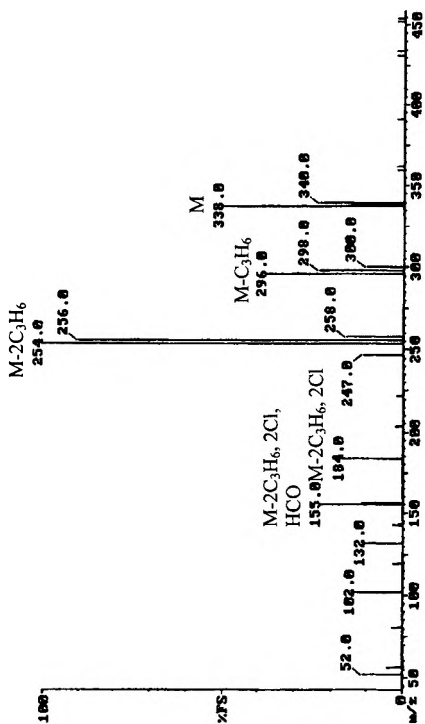
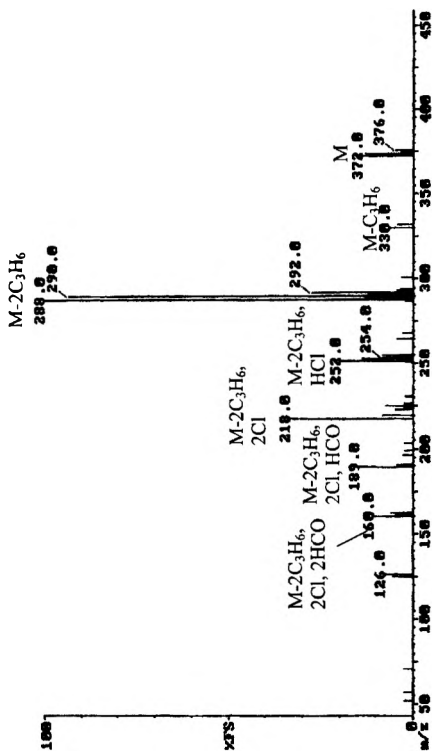


Рис. Б.27. Масс-спектр ди-*n*-пропоксидихлорбензила ( $C_{17}H_{18}Cl_2(OC_2H_5)_2$ )



Рис. Б.28. Масс-спектр ди-*n*-пропокситрихлорбифенила ( $C_{12}H_{17}Cl(OC_6H_4)_2$ )

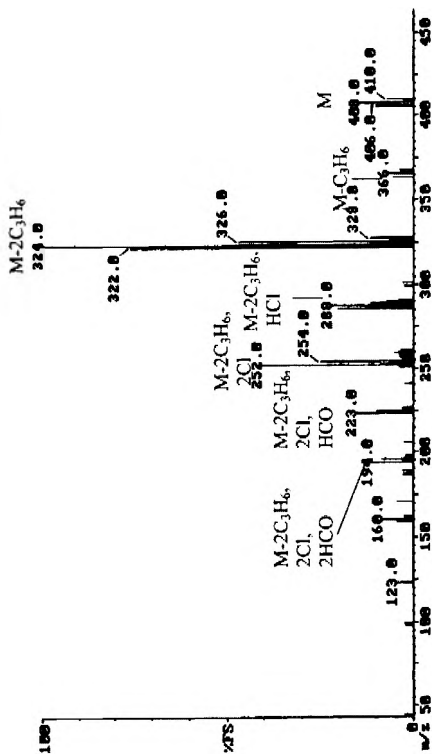
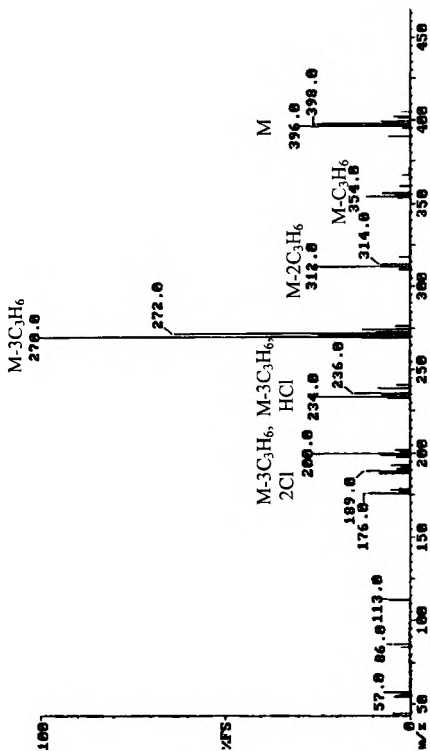


Рис. Б.29. Масс-спектр ди-*n*-пропокситетрахлорфенила ( $C_{12}H_4Cl_4(OC_3H_7)_2$ )

Рис. Б.30. Масс-спектр три-*n*-пропоксидихлорфенила ( $C_{12}H_{17}Cl_2(OC_3H_7)_3$ )

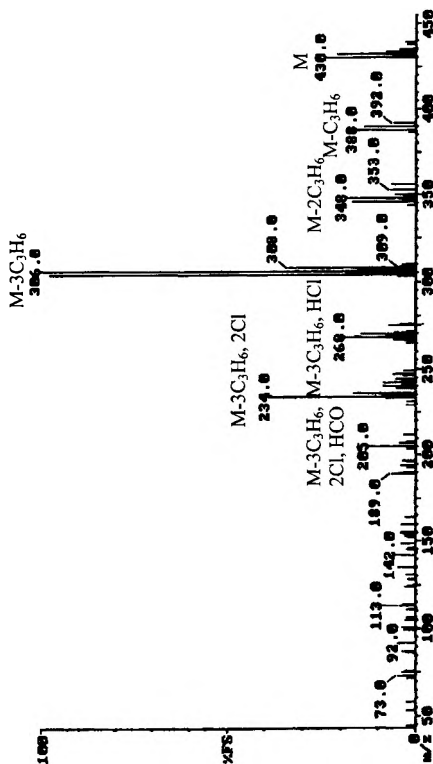
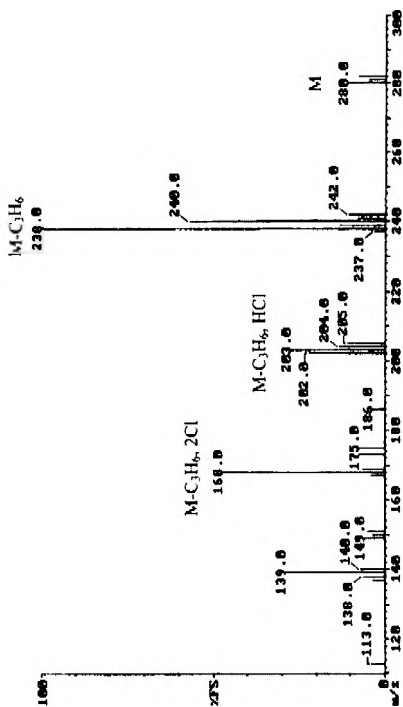


Рис. Б.31. Масс-спектр три-*н*-пропокситрихлорбифила ( $C_3H_7Cl(OC_2H_5)_3$ )

Рис. Б.32. Масс-спектр моно-изо-пропокси-дихлорбифенила ( $C_{12}H_7Cl_2O-i-C_3H_7$ )

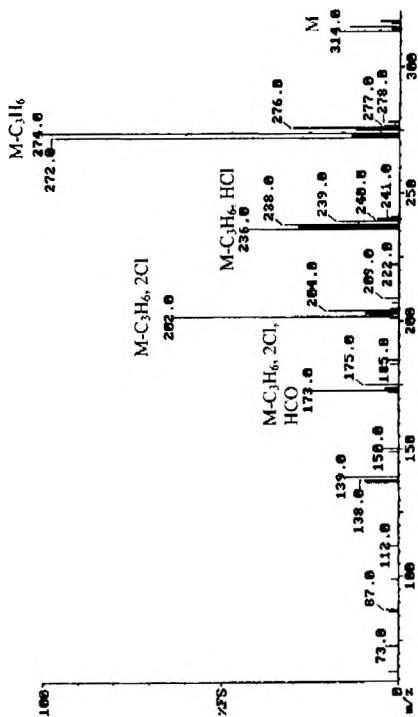
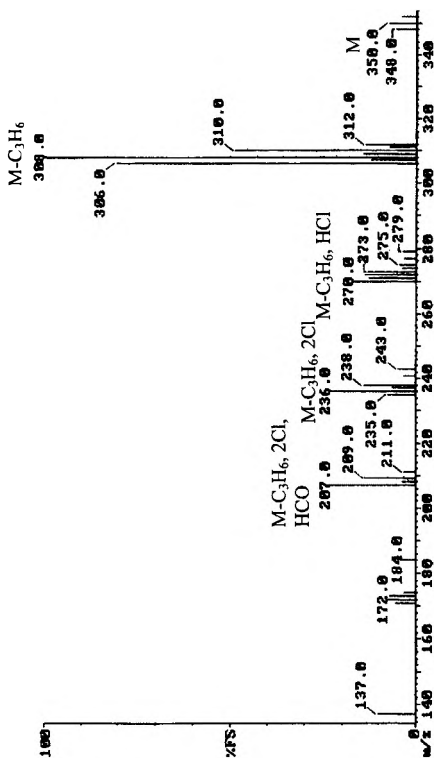


Рис. Б.33. Масс-спектр моно-*изо*-пропокси-трихлорфенила ( $C_{12}H_6Cl_3O-i-C_3H_7$ )

Рис. Б.34. Масс-спектр моно-изо-пропокситетрахлорбензила ( $C_{12}H_{17}ClO$ ;  $O-i-C_3H_7$ )

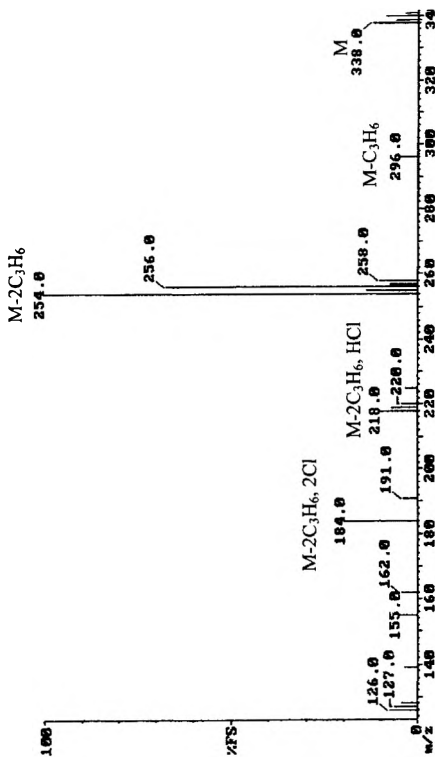
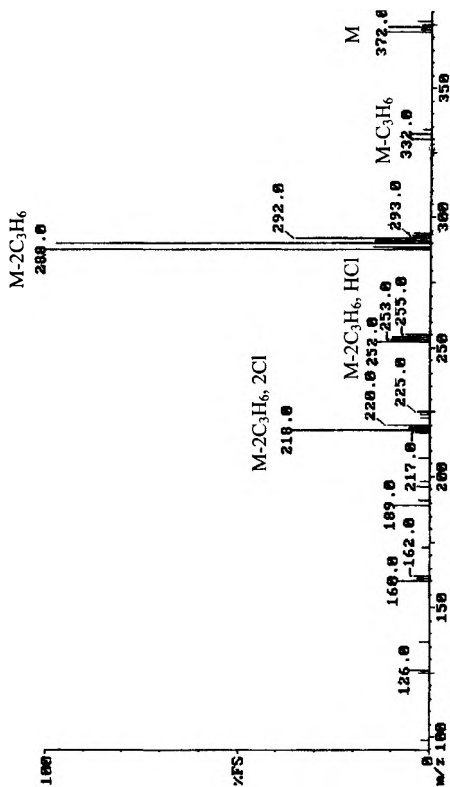


Рис. Б.35. Масс-спектр ди-изо-пропоксидихлорбензила ( $C_{12}H_6Cl_2(O-i-C_3H_7)_2$ )



Рис. Б.36. Масс-спектр ди-изо-пропокси triхлорфенила ( $C_{18}H_{21}Cl(O-i-C_3H_7)_2$ )

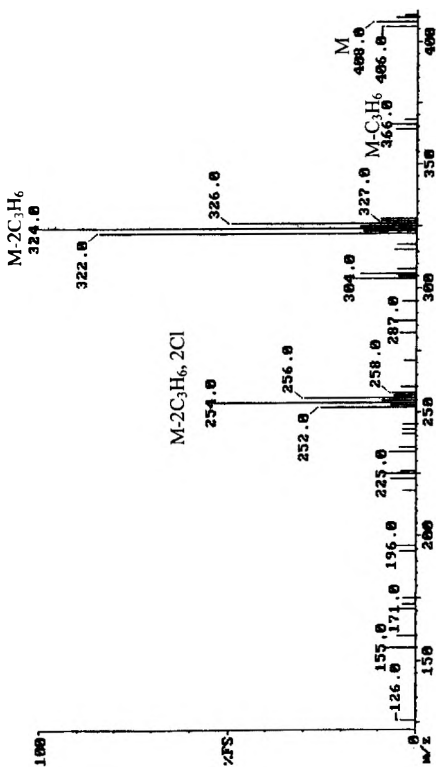
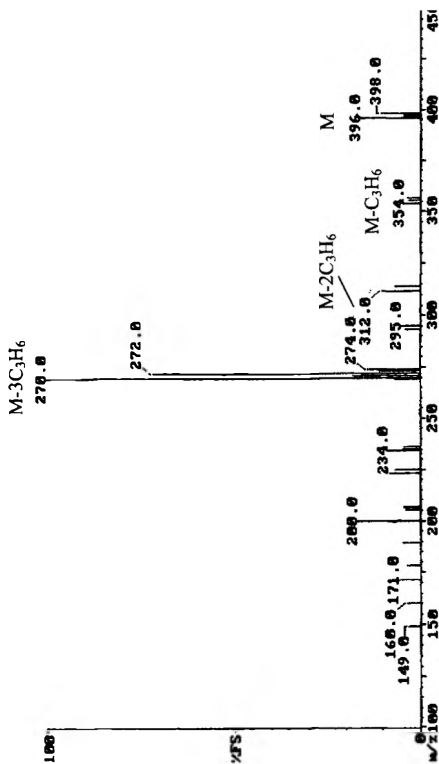


Рис. 6.37. Масс-спектр ди-изо-пропоксибис(хлорбензила) ( $C_{12}H_{14}Cl_2$ )

Рис. Б.38. Масс-спектр три-изо-пропокси-дихлорбензила ( $C_{12}H_{17}Cl_2(O-i-C_3H_7)_3$ )

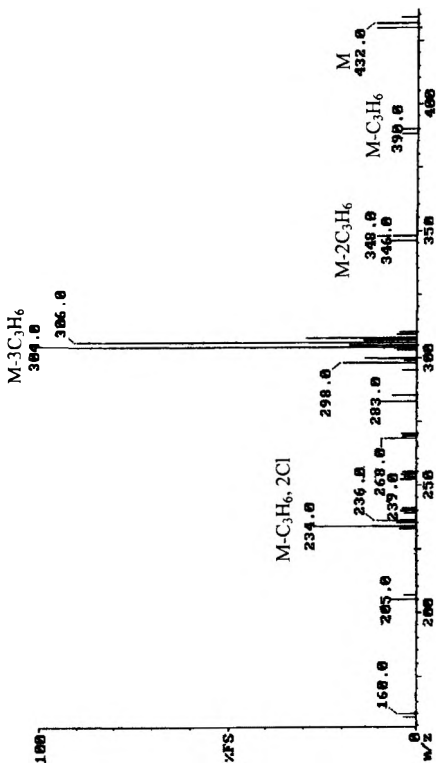
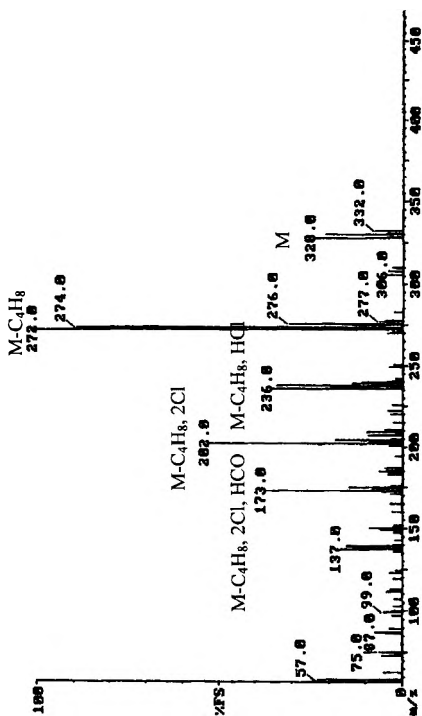


Рис. Б.39. Масс-спектр три-изо-пропокситрихлорбензила ( $C_{12}H_{15}Cl(O-i-C_3H_7)_3$ )

Рис. Б.40. Масс-спектр моно-*n*-бутокситрихлорфенила ( $C_{17}H_6Cl_3(OC_4H_9)$ )

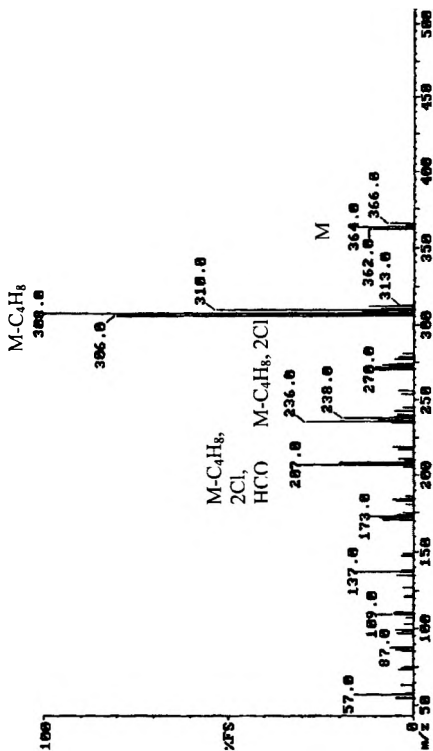
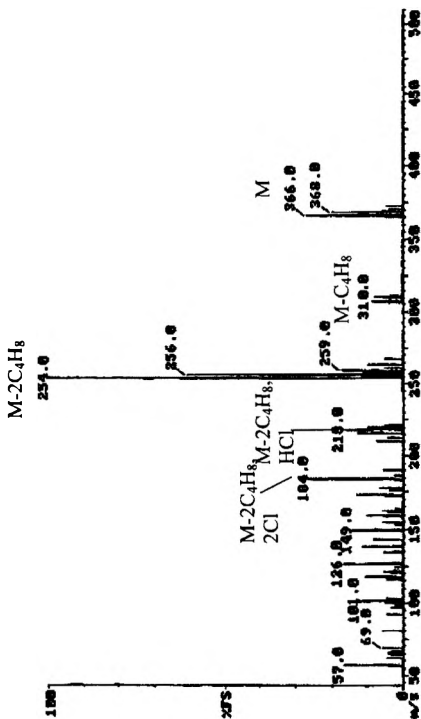


Рис. Б.41. Масс-спектр моно-*n*-бутокситетрахлорбифенила ( $C_{12}H_9Cl_4(OC_4H_9)$ )

Рис. Б.42. Масс-спектр ди-*n*-бутоксидихлорфенила ( $C_{12}H_8Cl_2(OC_4H_9)_2$ )

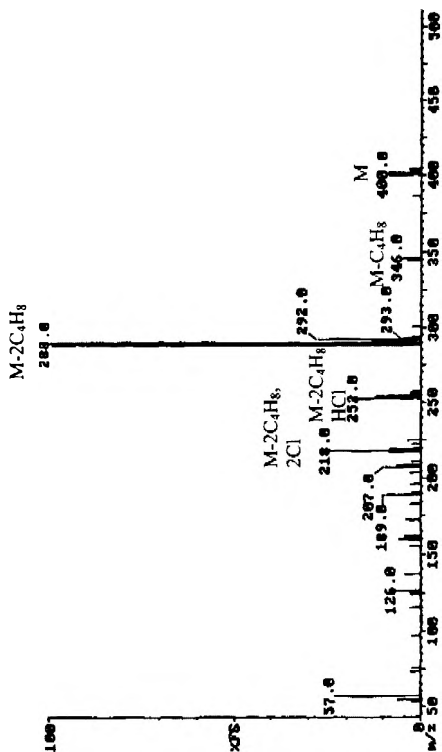
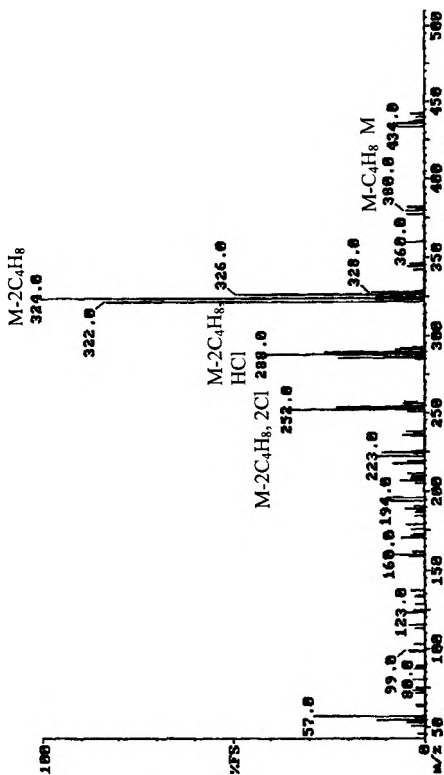


Рис. Б.43. Масс-спектр ди-*n*-бутокситрихлорбифенила ( $C_{16}H_{17}Cl$  ( $OC_4H_9$ ))



Рис. В.44. Масс-спектр ди-*n*-бутокситетрахлорфосфила ( $C_{12}H_{27}O_3P$ ).

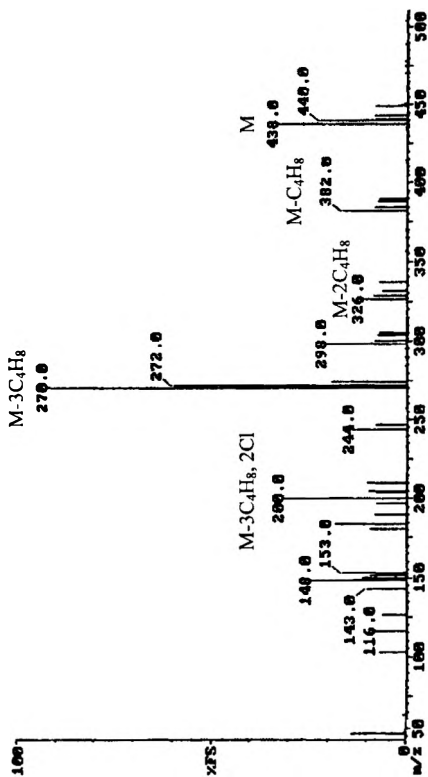
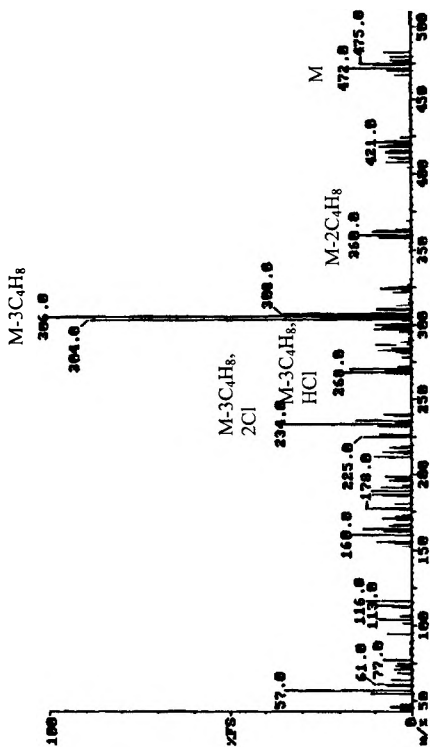


Рис. Б.45. Масс-спектр три-*n*-бутоксидихлорфенила ( $C_{12}H_{11}Cl_2(OC_4H_9)_3$ )

Рис. Б.46. Масс-спектр три-*n*-бутокситрихлорбифенила ( $C_{12}H_{14}Cl_3(OC_4H_9)_3$ )

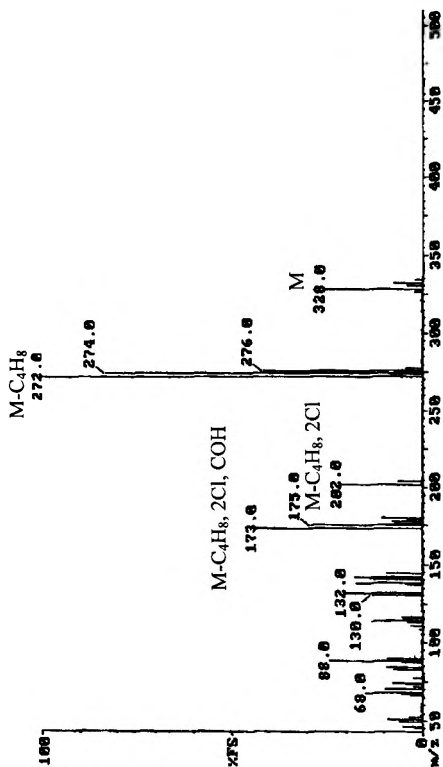
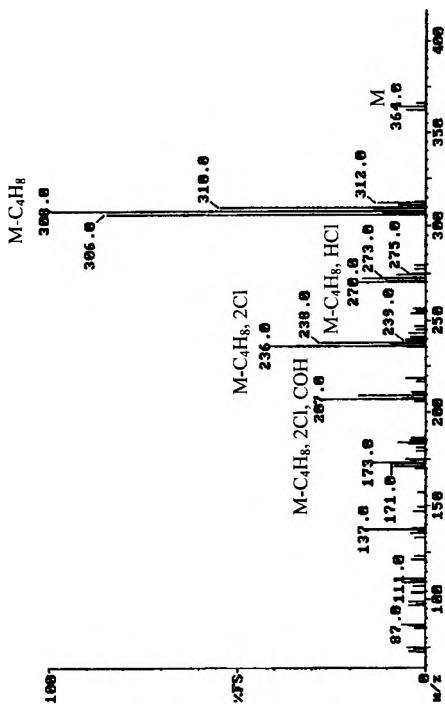


Рис. Б.47. Масс-спектр моно-*sec*-бутокситрихлорбифенила ( $C_{12}H_9Cl_3(O-sec-C_4H_9)$ )

Рис. Б.48. Масс-спектр моно-sec-бутокситетрагидробифенила ( $C_{11}H_{13}Cl(O-sec-C_4H_9)$ )

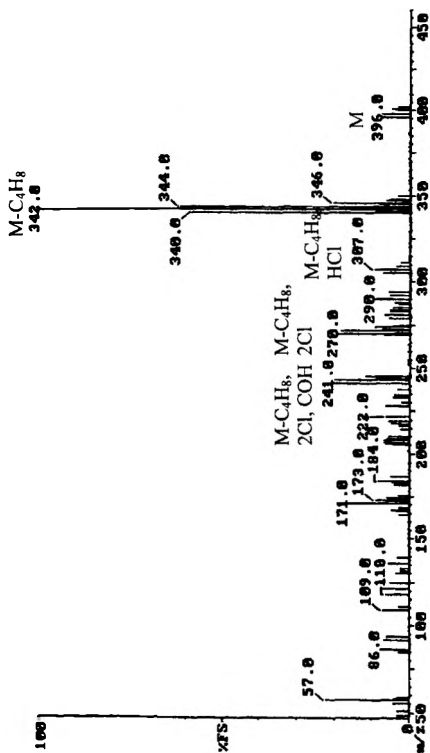
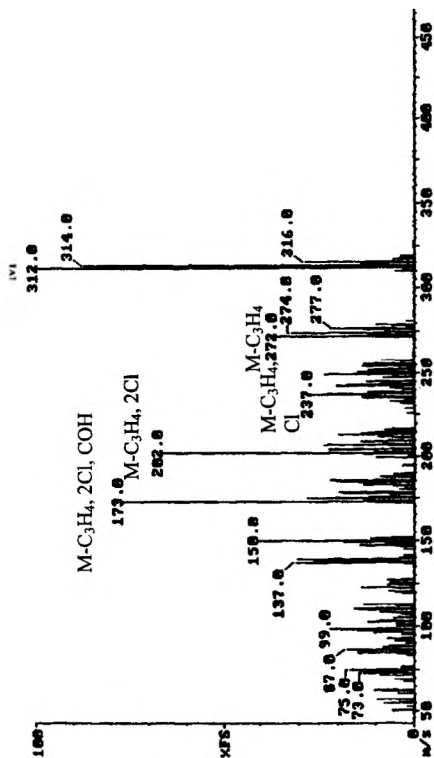


Рис. Б.49. Масс-спектр моно-*sec*-бутоксипентахлорбензила ( $C_{12}H_{11}Cl_3(O-s-C_4H_9)$ )

Рис. Б.50. Масс-спектр моноаллилдихлорбифенила ( $C_{12}H_8Cl_2(OC_2H_5)$ )

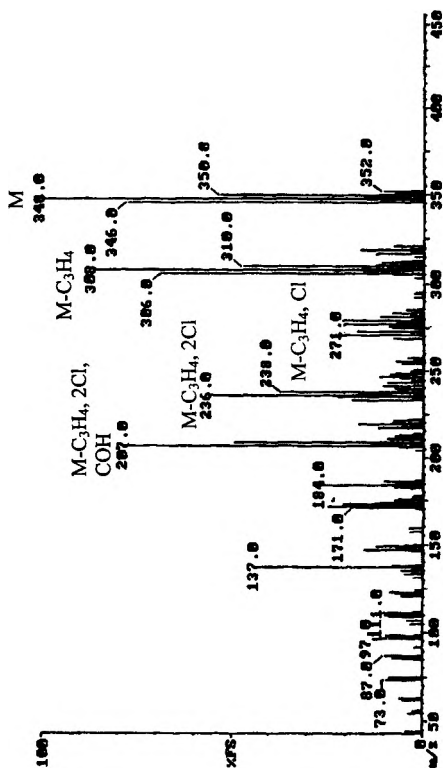
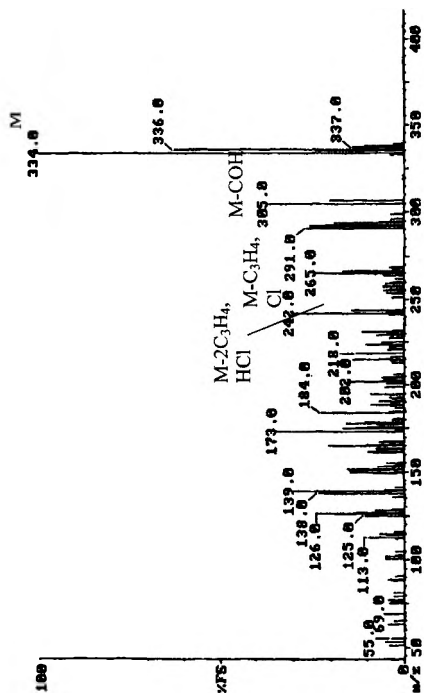


Рис. Б.51. Масс-спектр моноаллилдихлортетрагидрофенила ( $C_{12}H_{14}Cl_2(OC_2H_5)$ )



Рис. Б.52. Масс-спектр диаллилоксидихлорбензила ( $C_{12}H_8Cl_2(OSiH_3)_2$ )

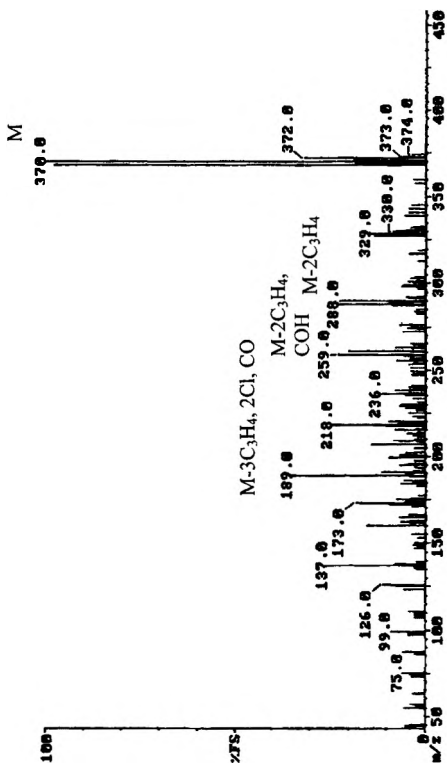
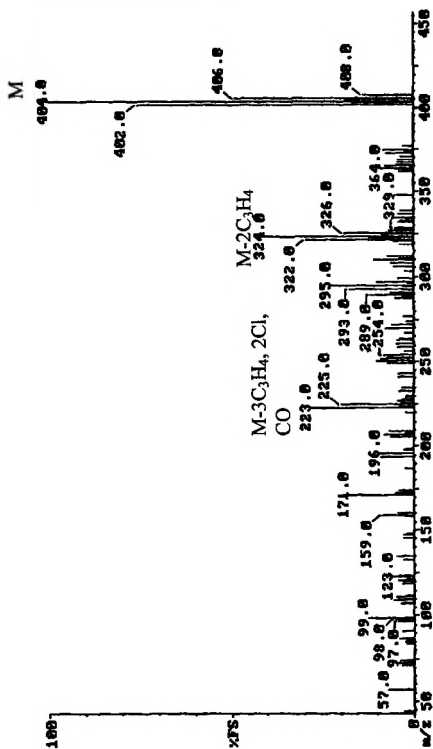


Рис. Б.53. Масс-спектр диаллилхлорфенила ( $C_{12}H_{11}Cl_2$ )

Рис. Б.54. Масс-спектр диаллокситетрахлорфенила ( $C_{12}H_{14}Cl_4(OCH_2CH_3)_2$ )

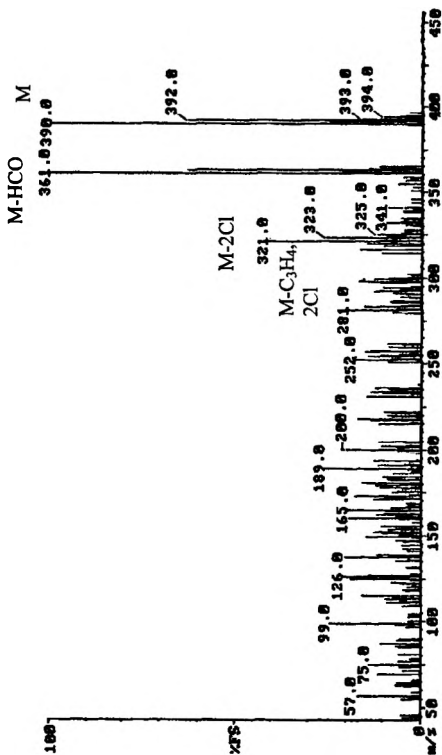
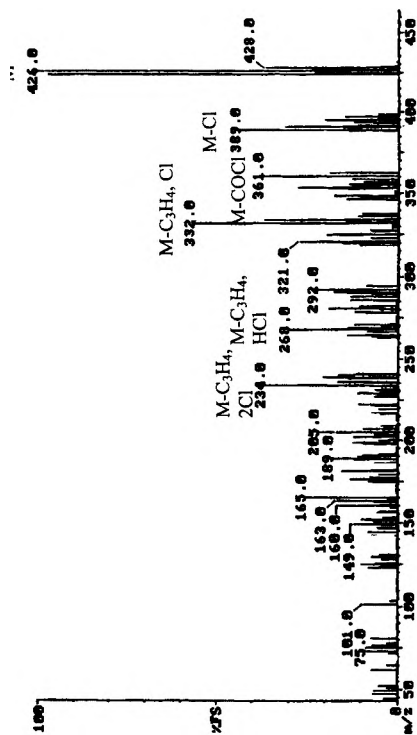


Рис. Б.55. Масс-спектр триаллилоксидихлорбензила ( $C_{12}H_{15}Cl_2(OCH_2CH=CH_2)_3$ )

Рис. Б.56. Масс-спектр триаллилокситрихлорбифенила ( $C_{12}H_{14}Cl_2(OC_6H_5)_2$ )

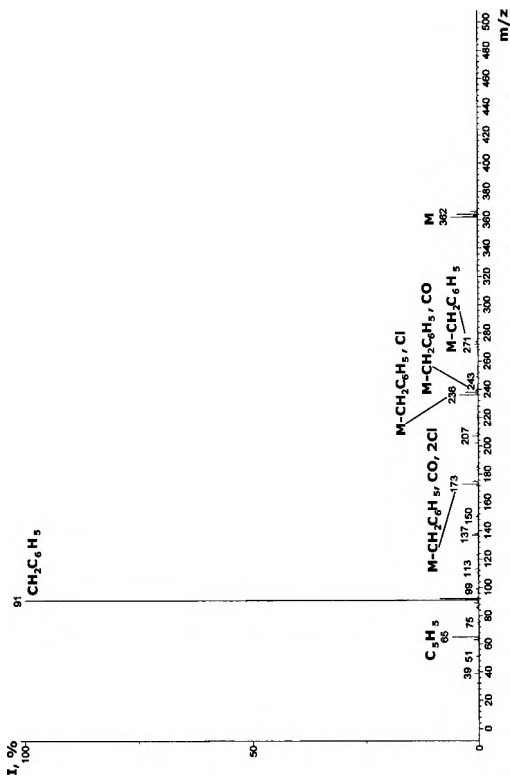
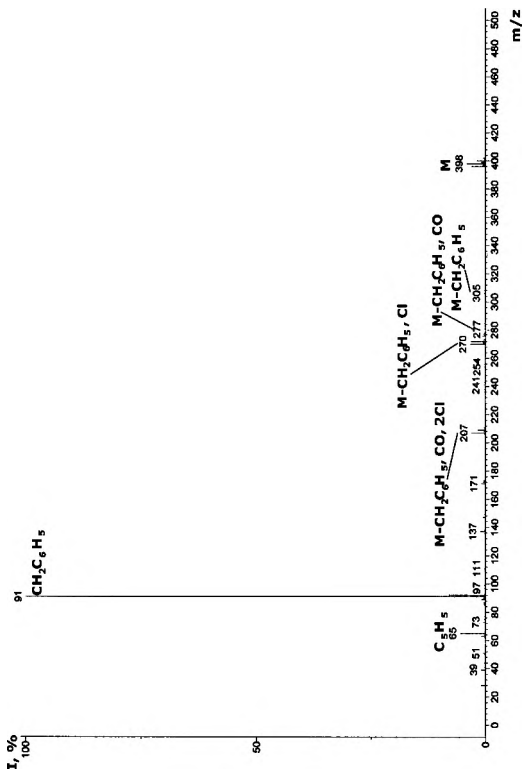


Рис. Б.57. Масс-спектр монобензилхлоритрихлорфенила ( $C_{12}H_9Cl(OCH_2C_6H_5)$ )

Рис. Б.58. Масс-спектр монобензилокситетрахлорбифенила ( $C_{12}H_5Cl_4(OCH_2C_6H_5)$ )

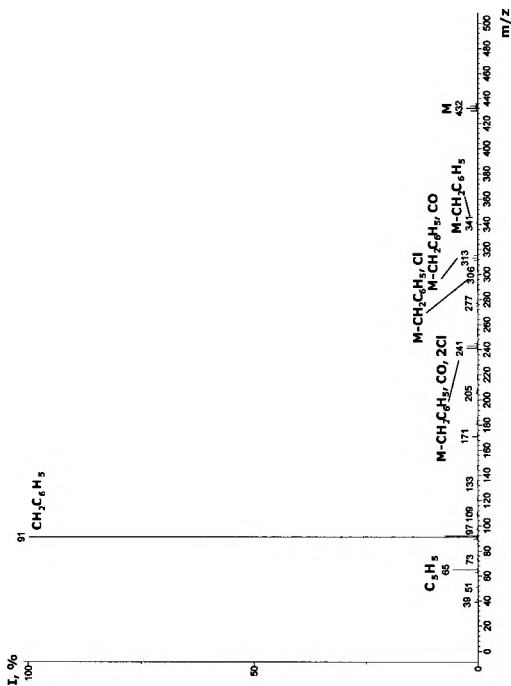


Рис. Б.59. Масс-спектр монобензилхлорбензила ( $C_{12}H_9Cl$ )



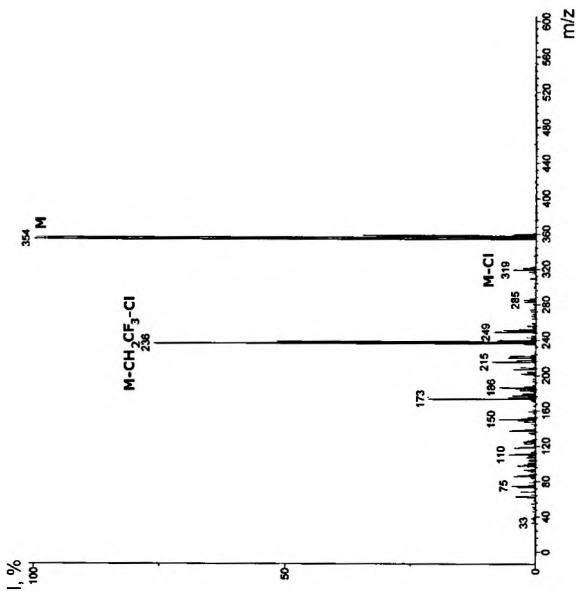


Рис. Б.60. Масс-спектр моно(2,2,2-трифторэтокс)трихлорбензила ( $C_{12}H_6Cl_3(OCH_2CF_3)$ , орто-(2,2,2-трифторэтокс)изомер)

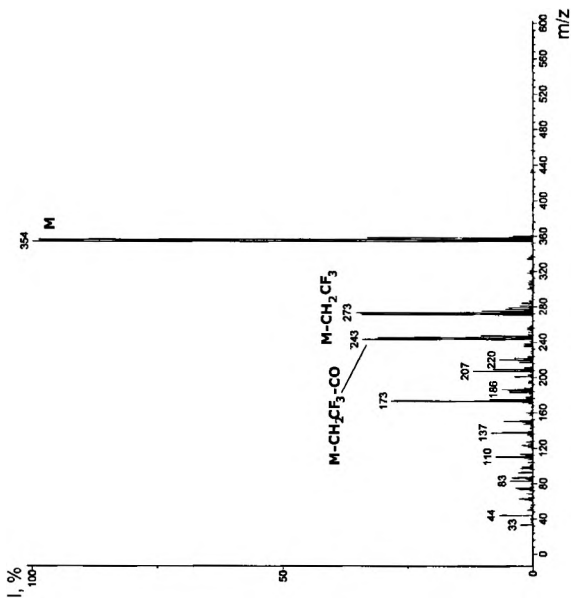


Рис. Б.61. Масс-спектр моно(2,2,2-трифторэтоксипри)трихлорбифенила ( $C_{12}H_6Cl_3(OCF_2CF_3)_2$ , пара-(2,2,2-трифторэтоксипри)изомер)

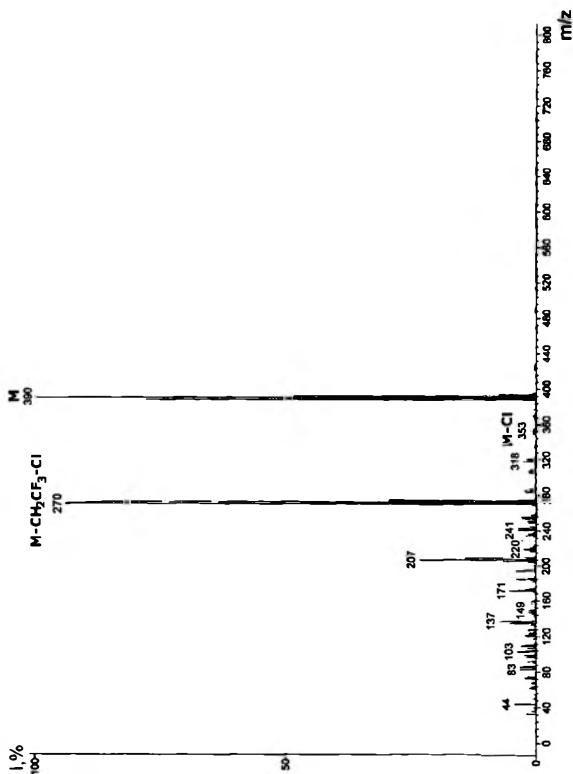


Рис. Б.62. Масс-спектр моно(2,2,2-трифторэтокс)тетрафлорбифенила ( $C_{12}H_9Cl(OCH_2CF_3)_2$ , орто-(2,2,2-трифторэтокс)изомер)

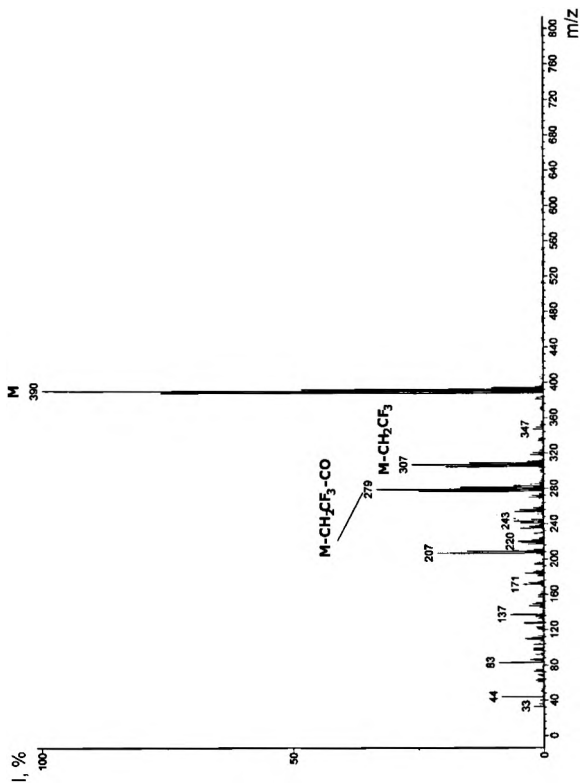


Рис. Б.63. Масс-спектр моно(2,2,2-трифторэтокси)тетрафторбифенила ( $C_{12}H_5Cl_4(OCH_2CF_3)$ , пара-(2,2,2-трифторэтокси)изомер)

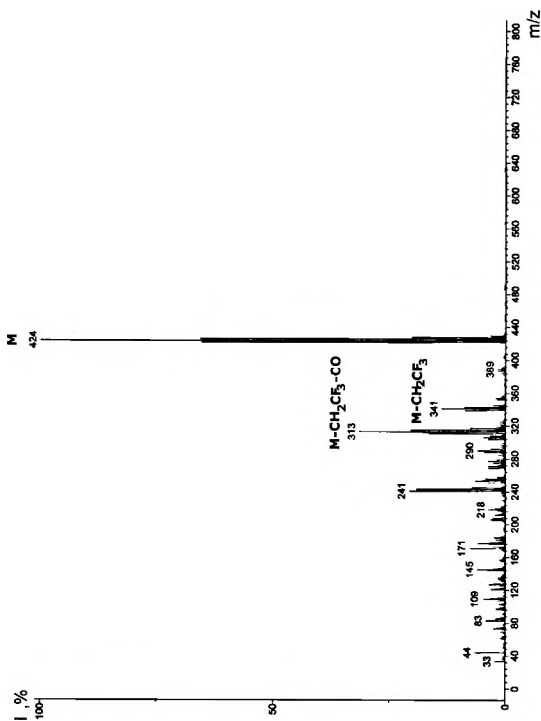


Рис. Б.64. Масс-спектр моно(2,2,2-трифторэтоксипентахлорбифенила ( $C_{12}H_4Cl_5(OCH_2CF_3)$ , пара-(2,2,2-трифторэтоксипентахлорбифенила)изомер)

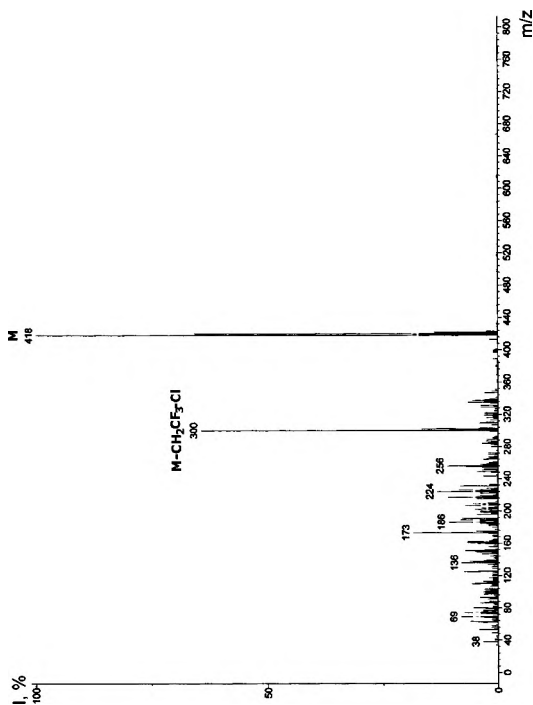


Рис. Б.65. Масс-спектр ди(2,2,2-трифторэтокси)дихлорбензила ( $C_{12}H_6Cl_2(OCH_2CF_3)_2$ )

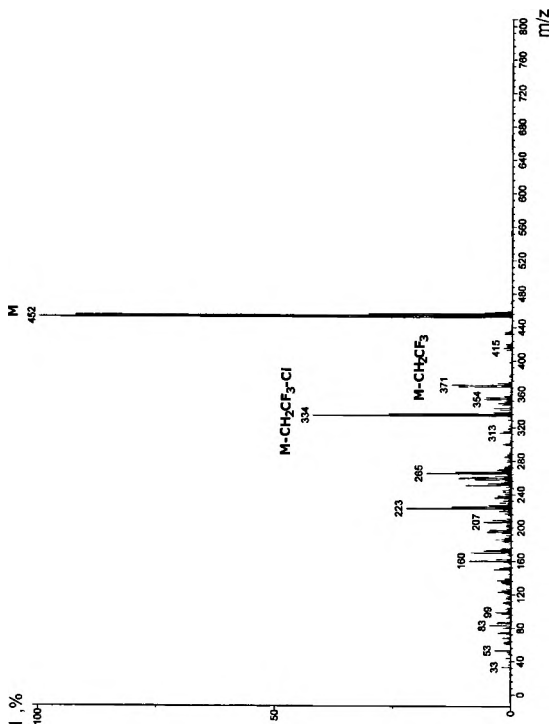


Рис. Б.66. Масс-спектр ди(2,2,2-трифторэтокси)трихлорбифенила ( $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$ )

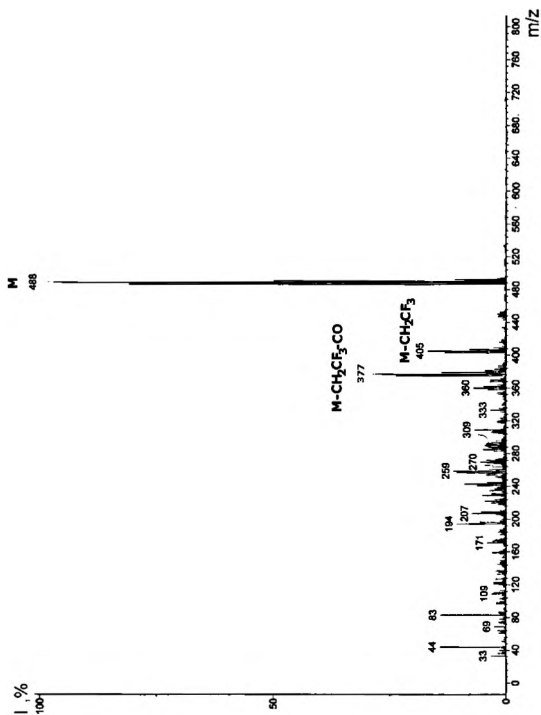
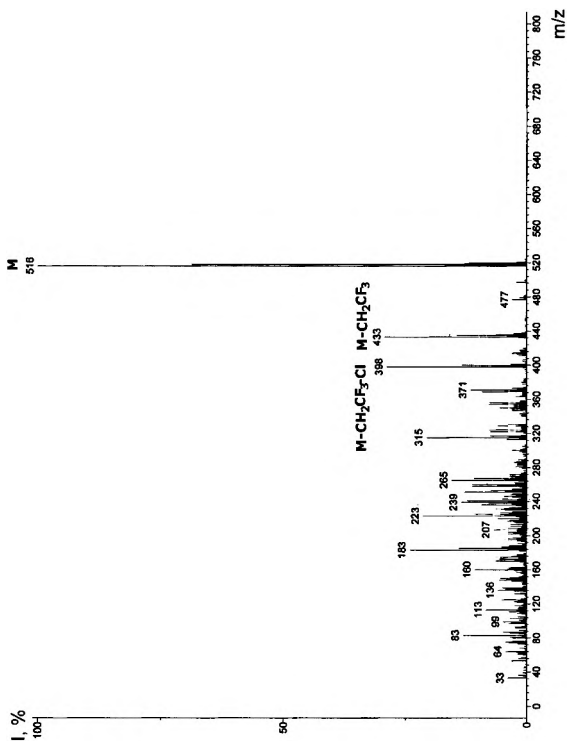


Рис. Б.67. Масс-спектр ди(2,2,2-трифторэтокси)тетрафенилсилана ( $C_{12}H_4Cl_4(OCH_2CF_3)_2$ )



Рис. Б.68. Масс-спектр три(2,2,2-трифторэтокси)дихлорифенила ( $C_{12}H_5Cl_2(OCH_2CF_3)_3$ )

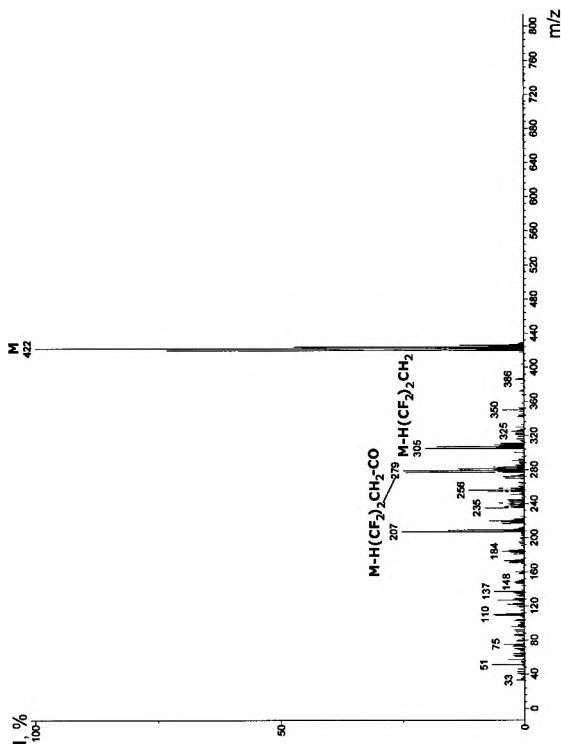


Рис. Б.69. Масс-спектр (2,2,3,3-тетрафторпропокси)тетрафторбифенила ( $\text{C}_{17}\text{H}_5\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$ )

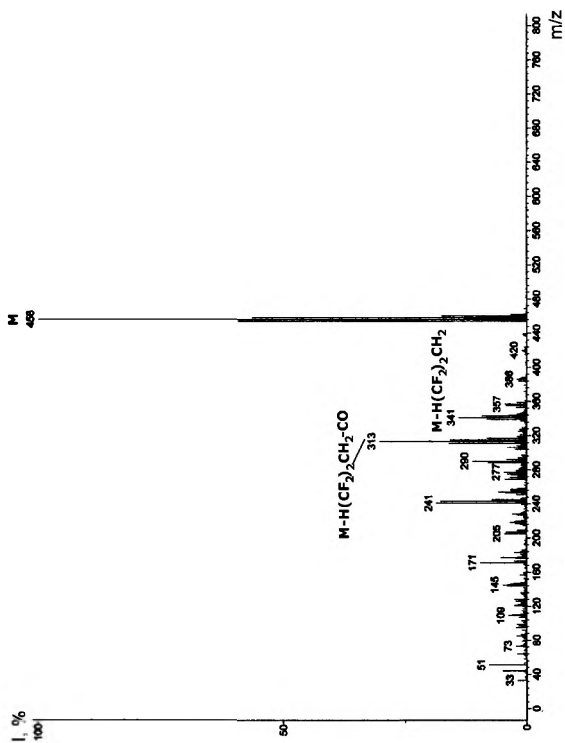


Рис. Б.70. Масс-спектр (2,2,3,3-тетрафторпропокси)пентахлорбифенила ( $C_{12}H_4(OCH_2(CF_2)_2)N$ )

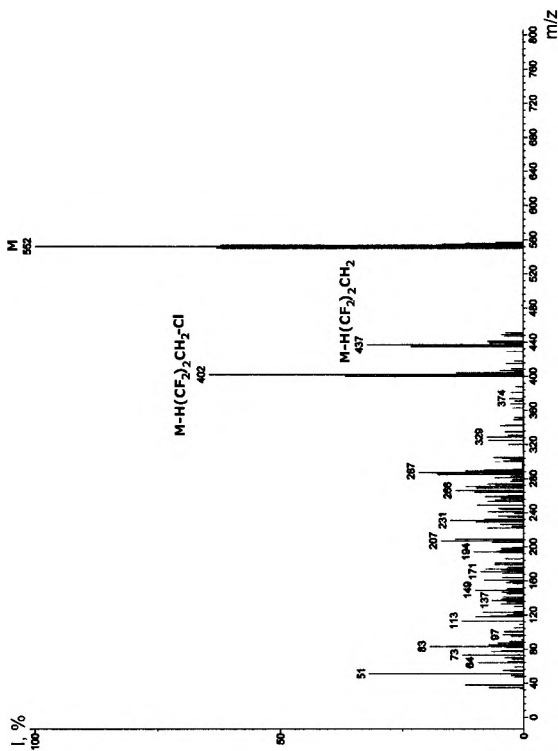
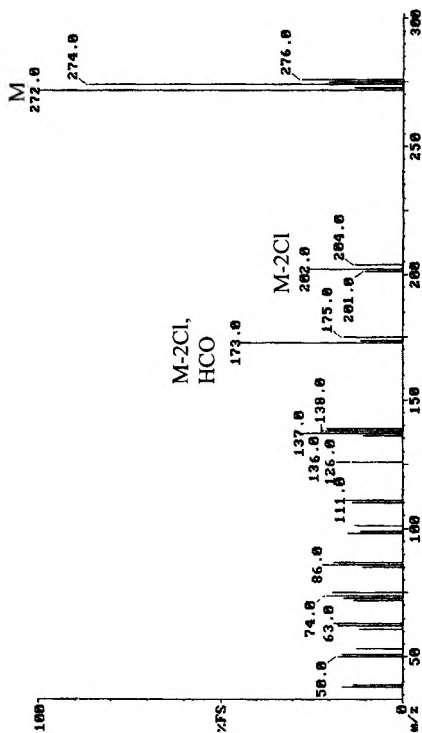


Рис. Б.71. Масс-спектр ди(2,2,2,3,3-тетрафторпропокси)тетрахлорбифенила ( $C_{12}H_4Cl_4(OCH_2(CF_3)_2H)_2$ )

Рис. Б.72. Масс-спектр моногидрокситрихлорбензила ( $C_6H_4Cl_3(OH)$ )

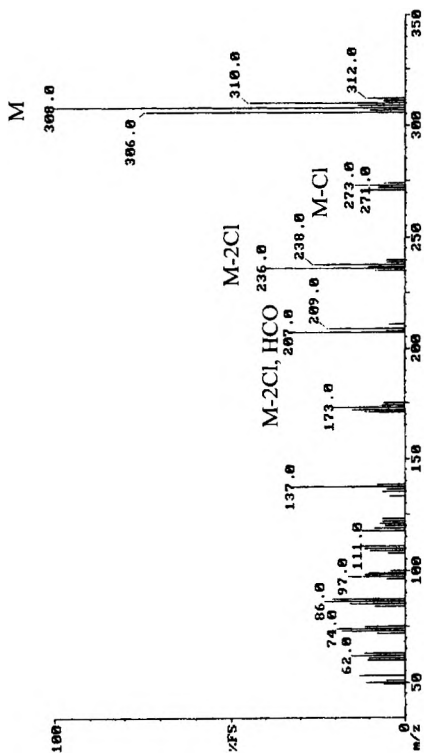


Рис. Б.73. Масс-спектр моногидрокситетрахлорбифенила ( $C_{12}H_9Cl_4(OH)$ )

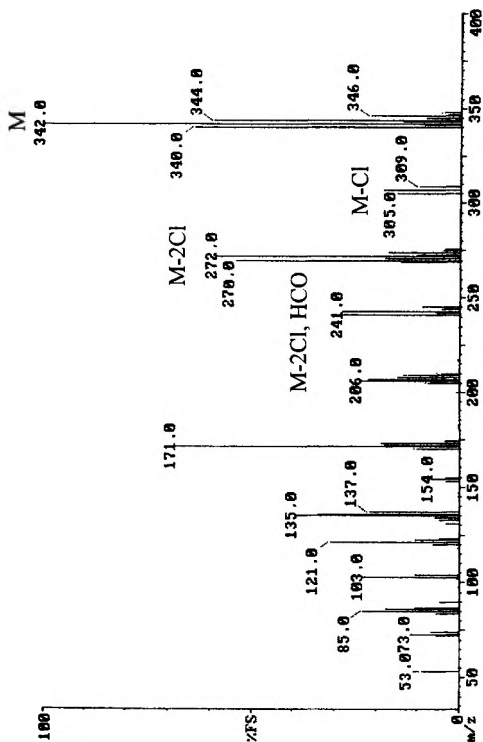


Рис. Б.74. Масс-спектр моногидрохлорбензола ( $C_6H_4Cl(OH)$ )

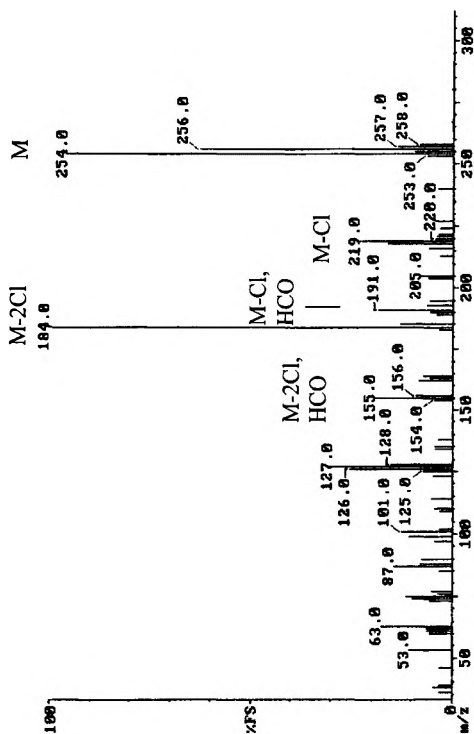
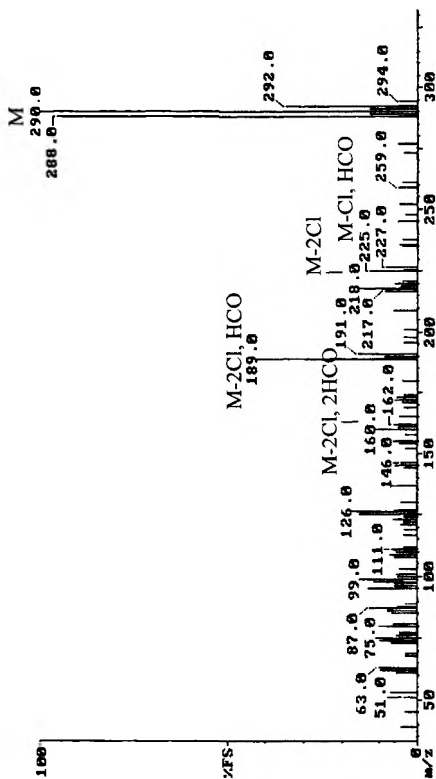


Рис. Б.75. Масс-спектр дигидроксидихлорбифенила ( $C_{12}H_{10}O_2$ )



Рис. Б.76. Масс-спектр дигидрокситрихлорбифенила ( $C_{12}H_{10}Cl_4(OH)_2$ )

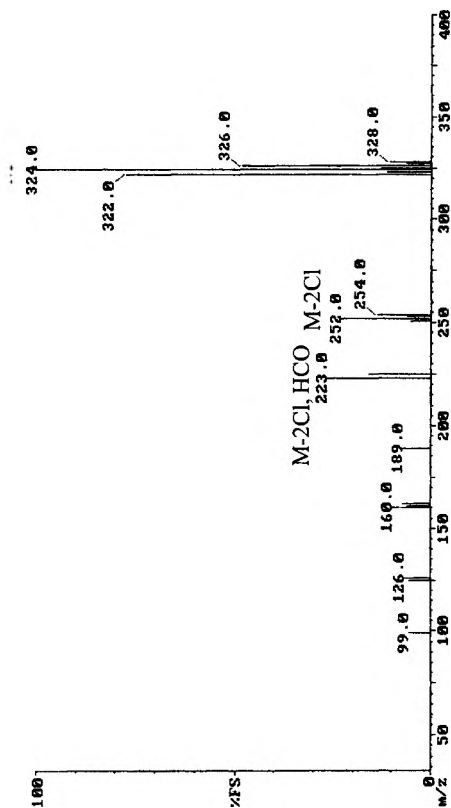


Рис. Б.77. Масс-спектр дигидрокситетрахлорбифенила ( $C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$ )

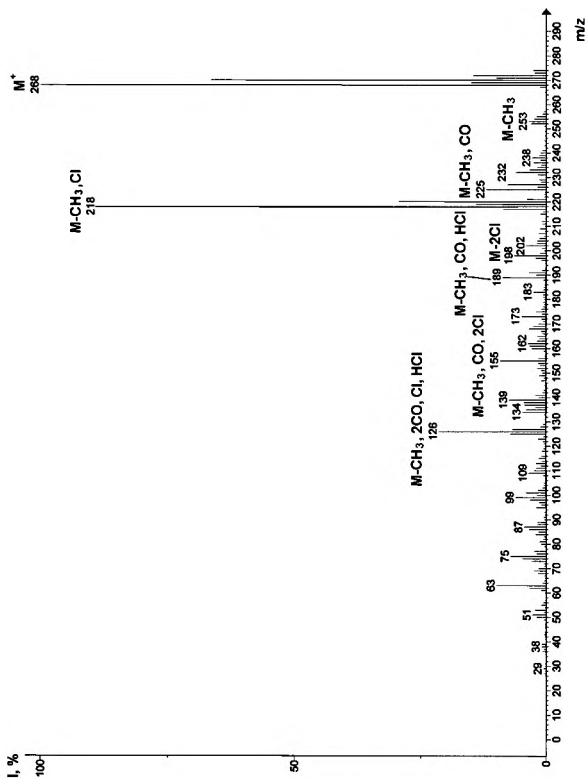


Рис. Б.78. Масс-спектр метокси(гидрокси)дихлорбифенила ( $C_{12}H_6Cl_2(OCH_3)OH$ , орто-метокси-изомер)

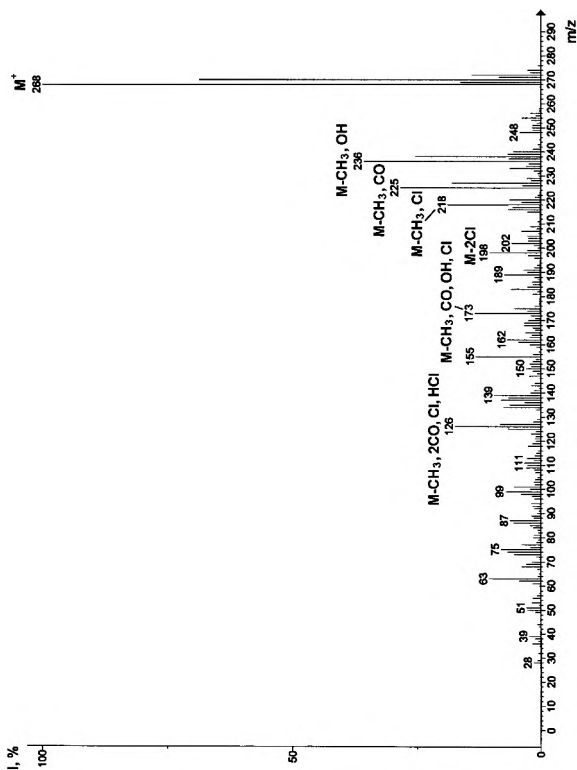


Рис. Б.79. Масс-спектр метокси(гидрокси)дихлорбифенила ( $C_{12}H_6Cl_2(OCH_3)OH$ , пара-метокси-изомер)

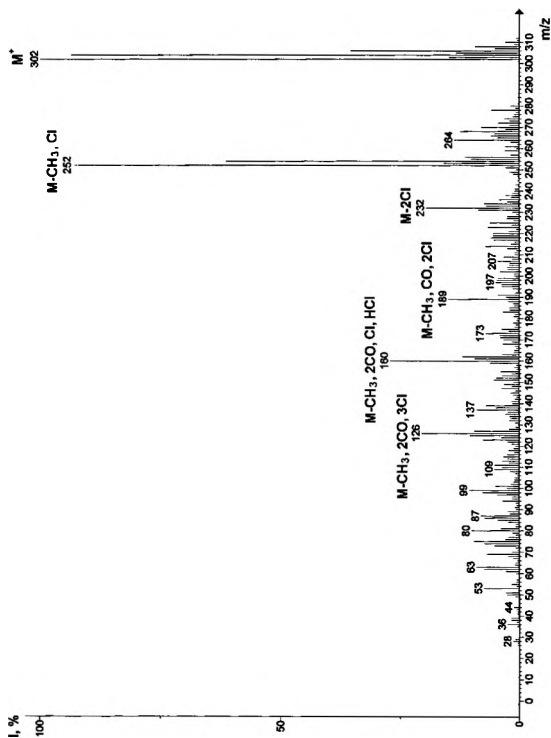


Рис. Б.80. Масс-спектр метокси(гидрокси)трихлорбифенила ( $C_{12}H_5(OCH_3)OH$ , орто-метокси-изомер)

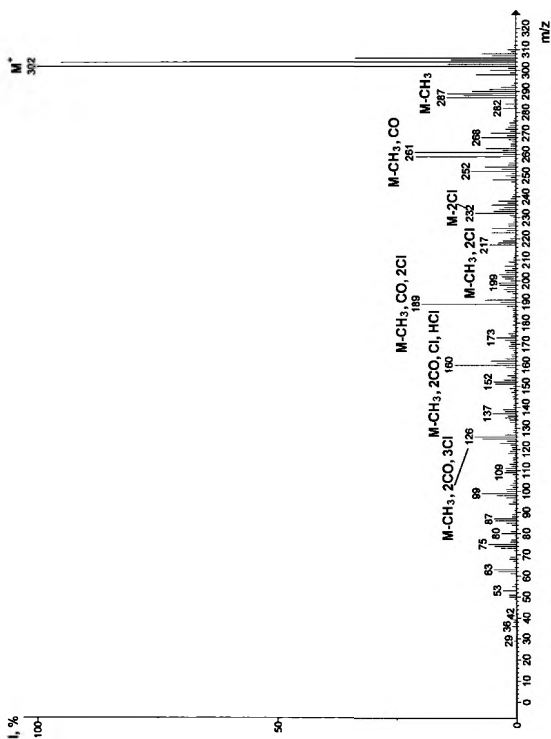


Рис. Б.81. Масс-спектр метокси(гидрокси)трихлорфенила ( $C_6H_3Cl_3(OH)ON$ , пара-метокси-изомер)

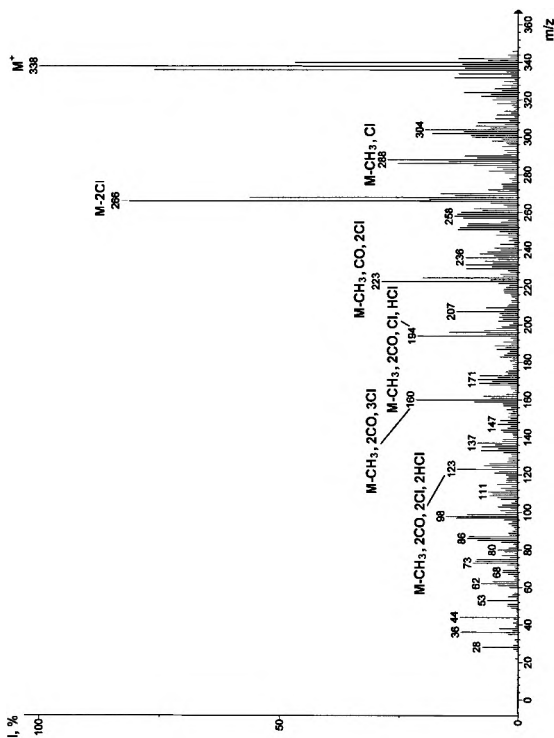


Рис. Б.82. Масс-спектр метокси(гидрокси)тетрахлорбифенила ( $C_{12}H_4Cl_4(ON)_2$ ), орто-метокси-изомер)

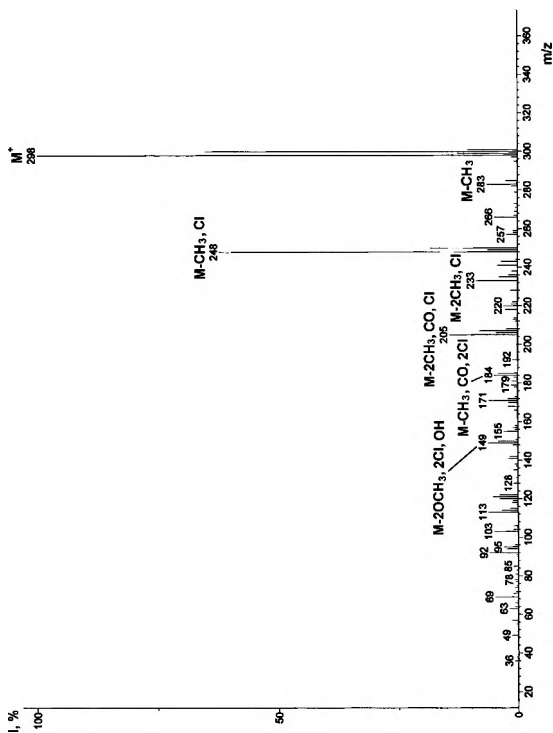


Рис. Б.83. Масс-спектр диметокси(гидрокси)дихлорбифенила ( $C_{12}H_5Cl_2(OCH_3)_2OH$ )





Рис. Б.84. Масс-спектр диметокси(гидрокси)трихлорифенила ( $C_{12}H_4Cl_3(OCH_2)_3OH$ )

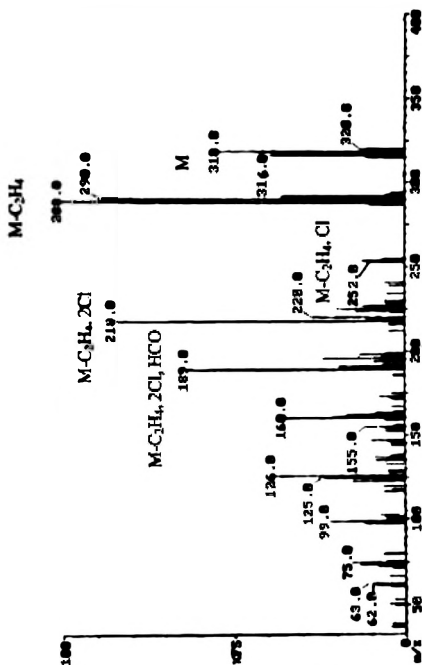
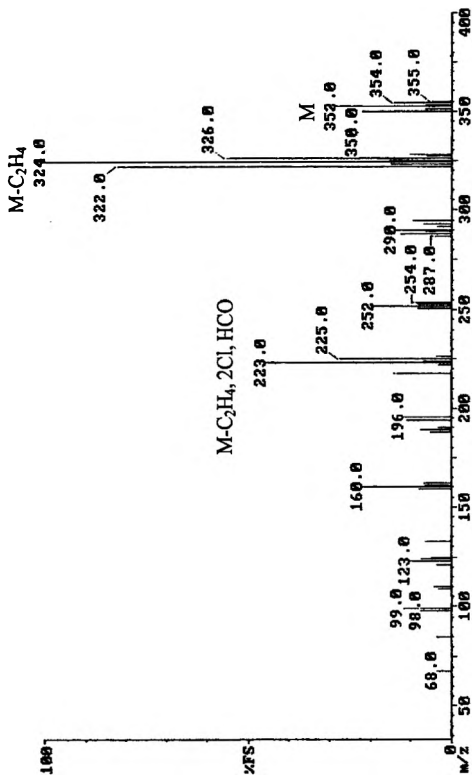


Рис. Б.85. Масс-спектр этокси(гидрокси)трихлорбифенила ( $C_{12}H_5Cl_3(OCH_2CH_3)OH$ )

Рис. Б.86. Масс-спектр этокси(гидрокси)тетрахлорфенила ( $C_{12}H_{14}Cl_4(OC_2H_5)OH$ )

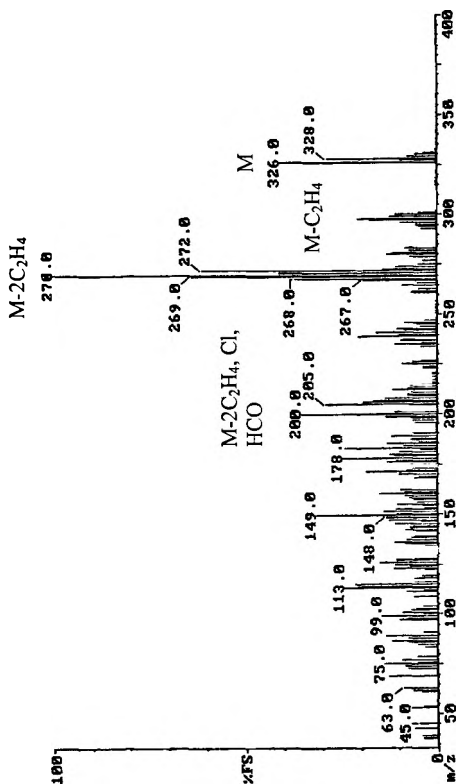
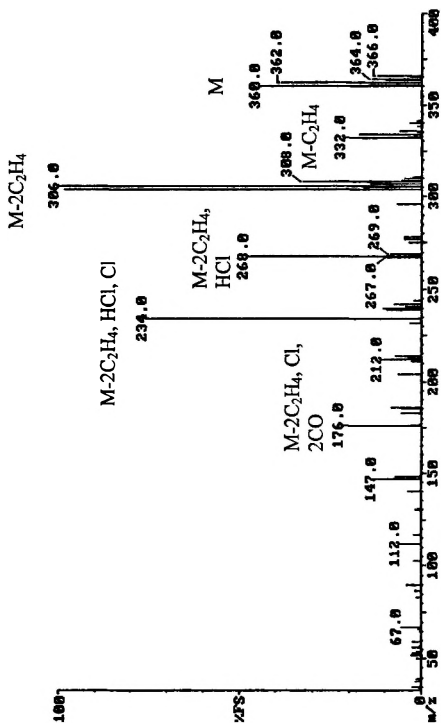


Рис. Б.87. Масс-спектр диэтокси(гидрокси)дихлорбифенила ( $C_{12}H_{10}Cl_2(OH)_2$ )

Рис. Б.88. Масс-спектр диэтокси(гидрокси)трихлорбифенила ( $C_{12}H_4Cl_3(OH)_2$ )

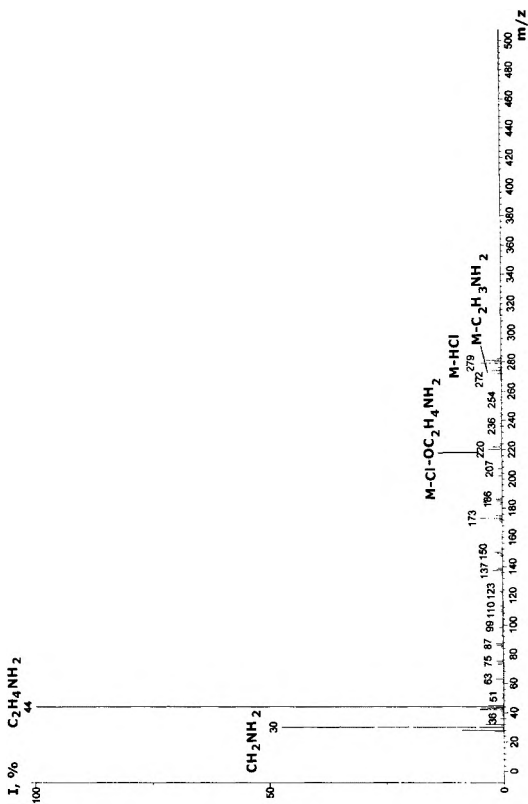


Рис. Б.89. Масс-спектр (2-аминоэтокси)трихлорфенила ( $C_{12}H_6Cl_3(OC_2H_4NH_2)$ )

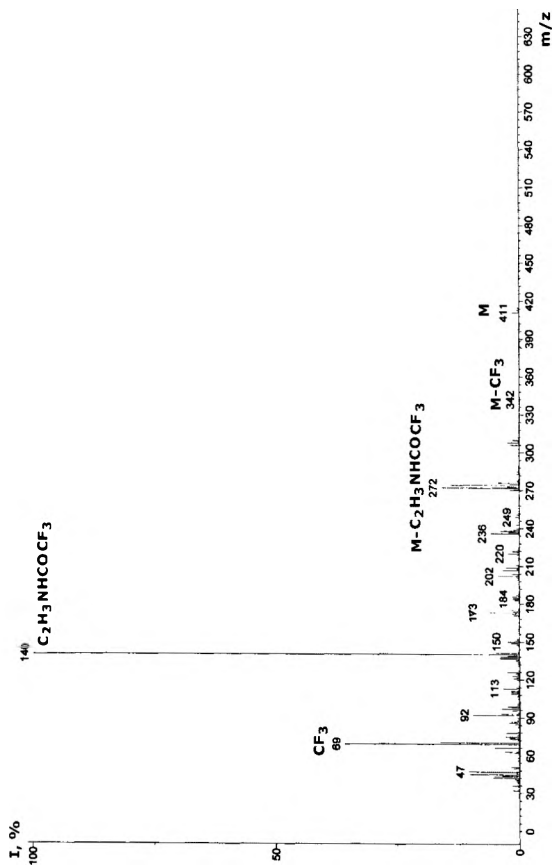


Рис. Б.90. Масс-спектр ацилированного производного (2-аминоэтокси)трихлорбензила ( $C_{10}H_6Cl(OC_2H_4NHCOCF_3)$ )

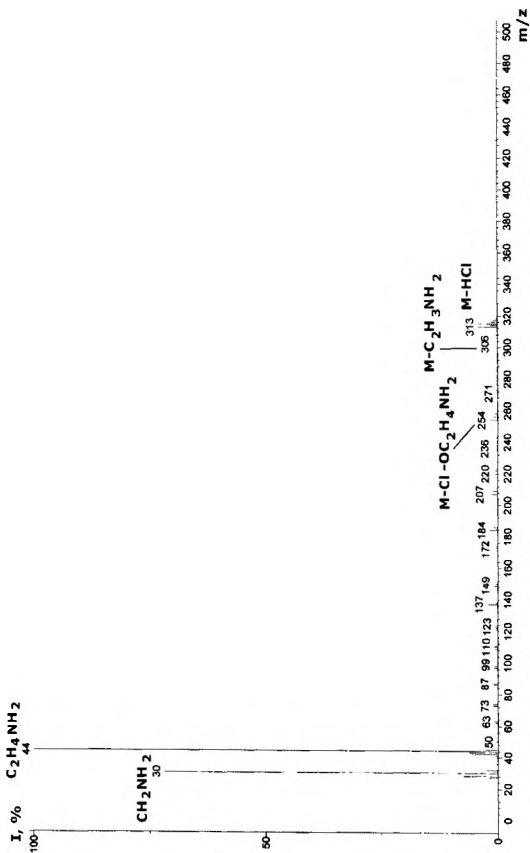
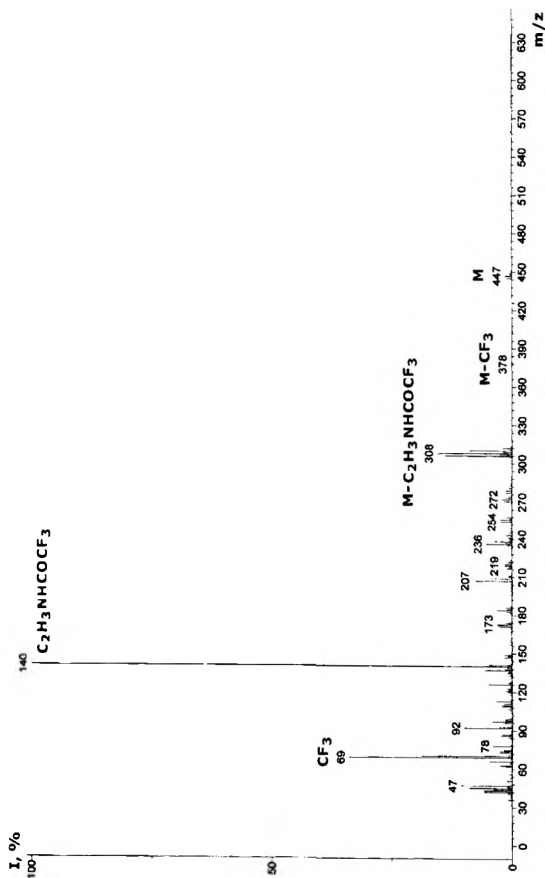


Рис. Б.91. Масс-спектр (2-аминотоксо)тетрахлорбифенила ( $C_{12}H_{12}Cl_4(OC_2H_4NH_2)_2$ )



Рис. Б.92. Масс-спектр ацилированного производного (2-аминоэтокси)тетрафторбензила ( $C_{24}H_{21}Cl_4N_2O_3$ )

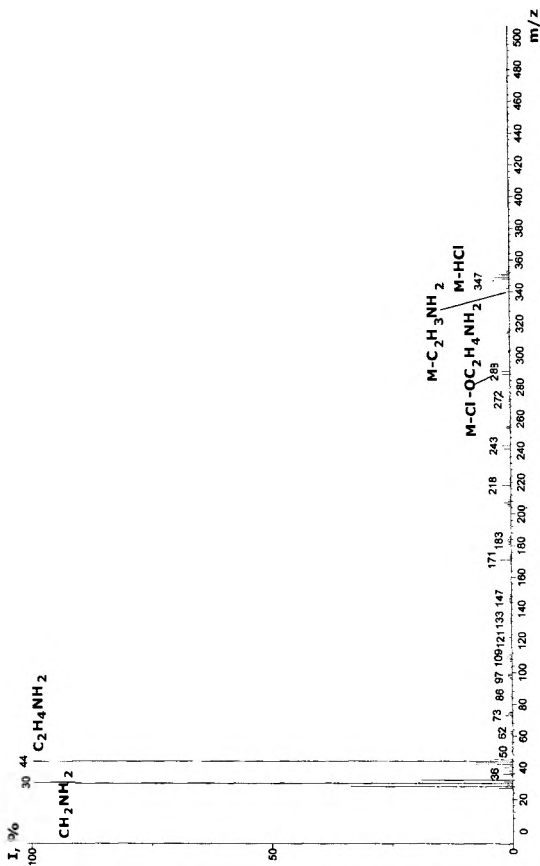


Рис. 15. Масс-спектр (2-аминоэтоксифенила) ( $C_{12}H_{13}Cl(OCH_2NH_2)$ )

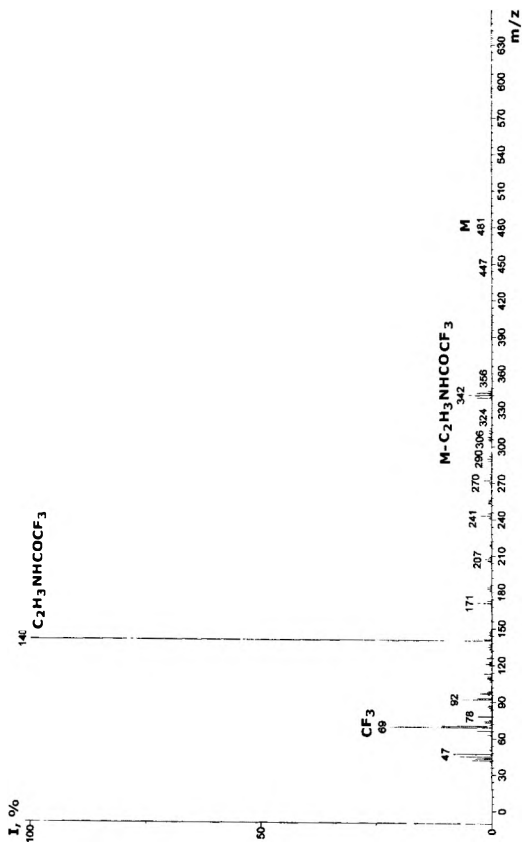


Рис. Б.94. Масс-спектр ацилированного производного (2-аминооктокси)фенилбороната ( $C_{12}H_{15}Cl(O_2C_2H_3NHCO_2CF_3)$ )

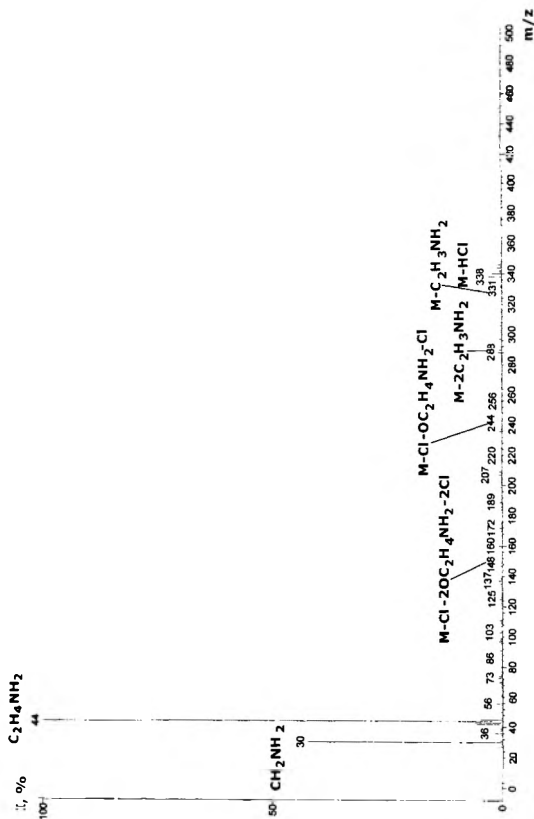


Рис. 15.95. Масс-спектр ди(2-аминоэтокси)трихлорфенила ( $C_{12}H_8Cl_2N$ )

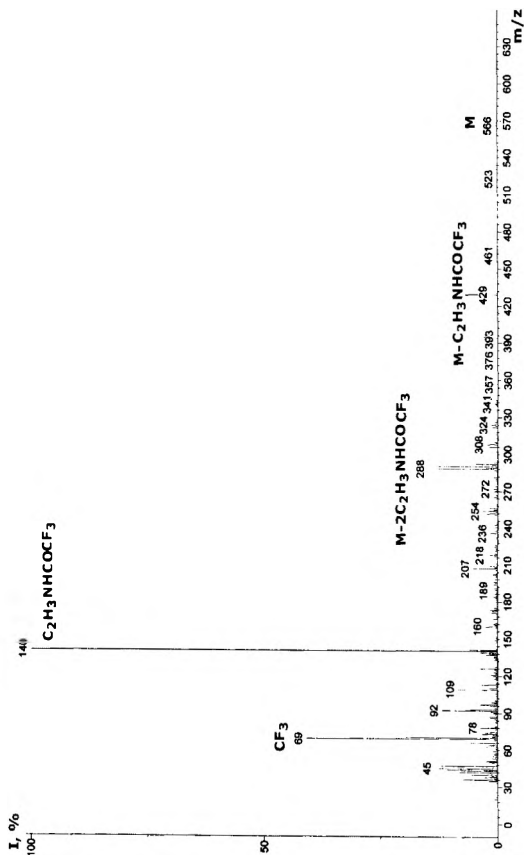


Рис. Б.96. Масс-спектр ацилированного производного ди(2-аминоэтокси)трихлорбифторида ( $C_{12}H_{12}Cl_3(O_2C_2H_4NHCO)_2$ )

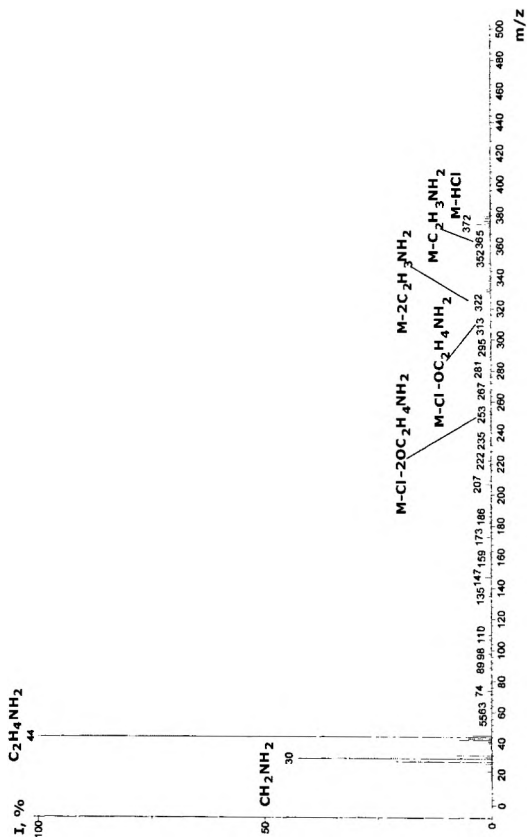


Рис. Б.97. Масс-спектр ди(2-аминоэтокси)тетрафторбифенила ( $C_{12}H_{11}Cl_4OS_2$ )

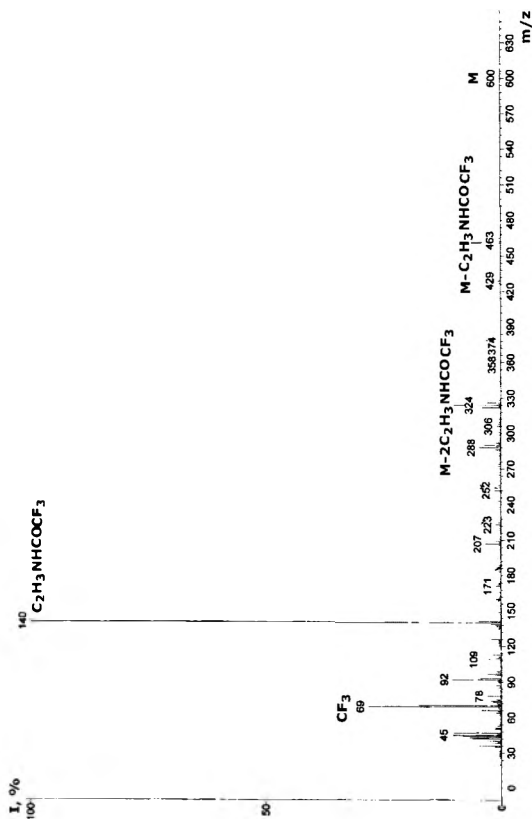


Рис. Б.98. Масс-спектр ацилированного производного ди(2-аминоэтокси)тетрафторбифенила ( $C_2H_3NHCOCF_3$ )

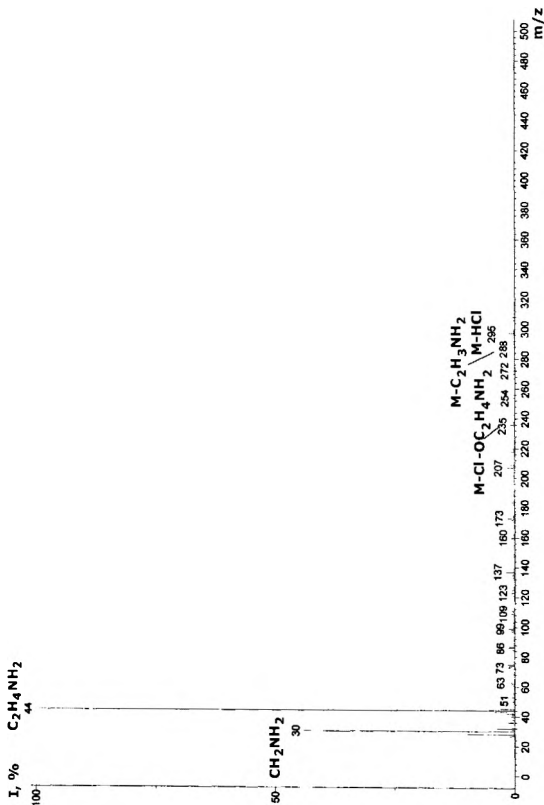


Рис. Б.99. Масс-спектр гидрокси(2-аминоэтокси)трихлорбифенила ( $C_{12}H_9Cl_3(OC_2H_4NH_2)_2OH$ )



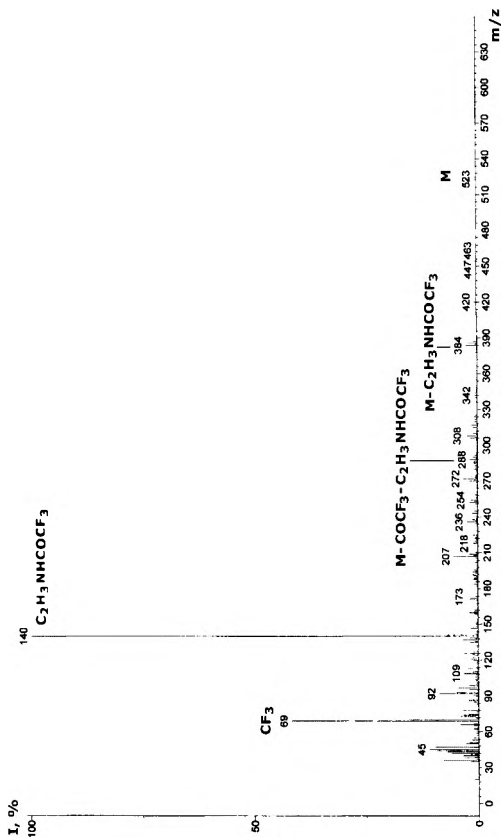


Рис. Б.100. Масс-спектр ацилированного производного гидрокси(2-аминоэтокси)трихлорфенила  
 $(C_{12}H_3Cl_3(OC_2H_4NHCOCF_3)(OCOCF_3))$

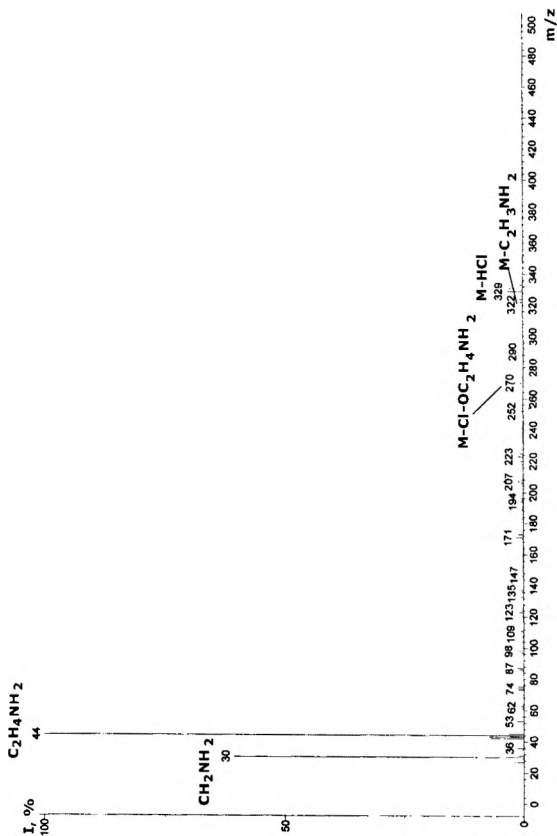


Рис. Б.101. Масс-спектр гидрокси(2-аминоэтокси)тетрахлорбифенила ( $C_{17}H_{11}Cl_4(OC_2H_4NH_2)_2OH$ )

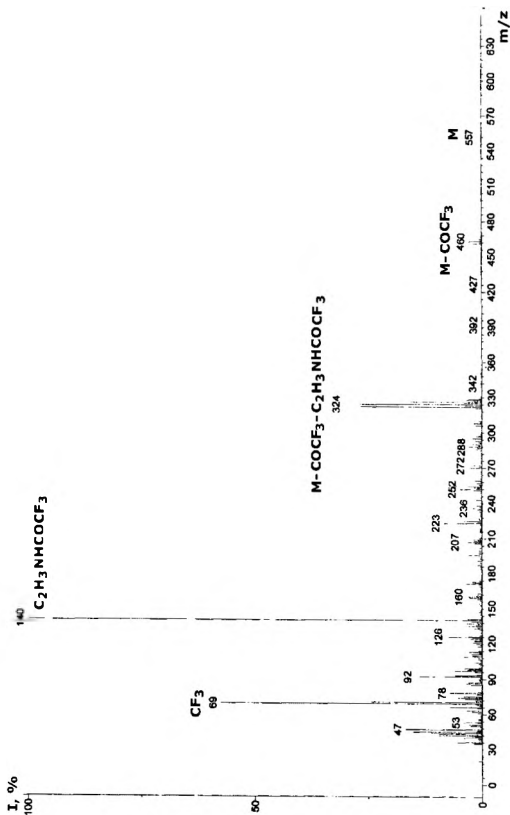


Рис. Б.102. Масс-спектр ацилированного производного гидрокси(2-аминоэтокси)тетрахлорбифенила  
 $(C_2H_4Cl)(OC_2H_4NHOCOF_3)(OCOCF_3)$

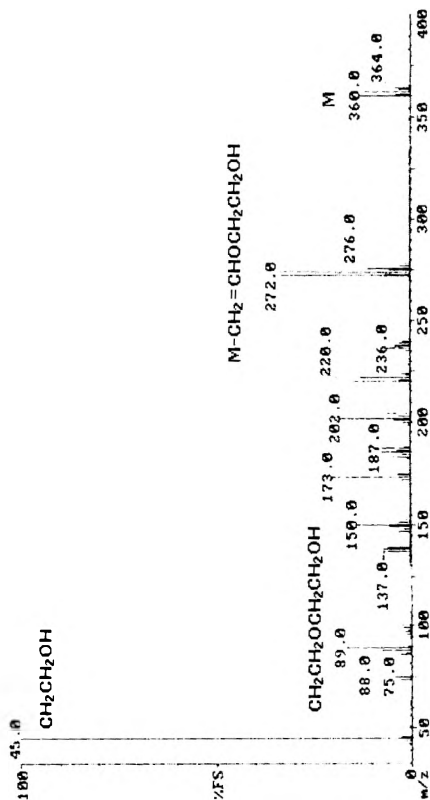
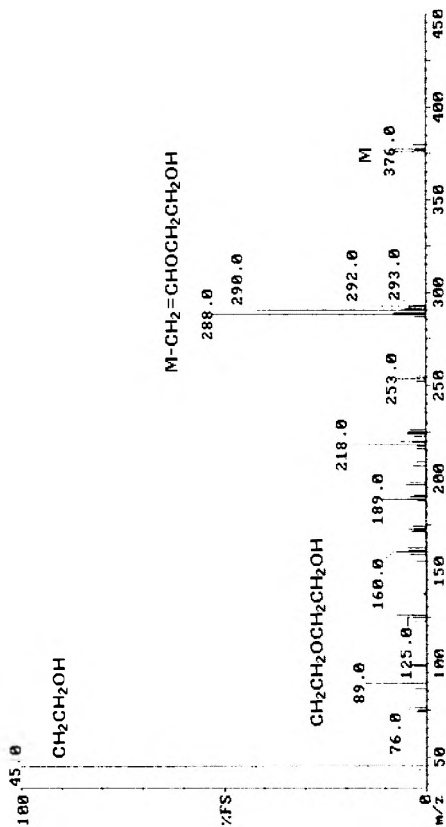


Рис. Б. 103. Масс-спектр (диэтилглицероокси)трихлорбифенила (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH))

Рис. Б.104. Масс-спектр гидрокси(диэтиленгликокси)трихлорфенила ( $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{OH}$ )

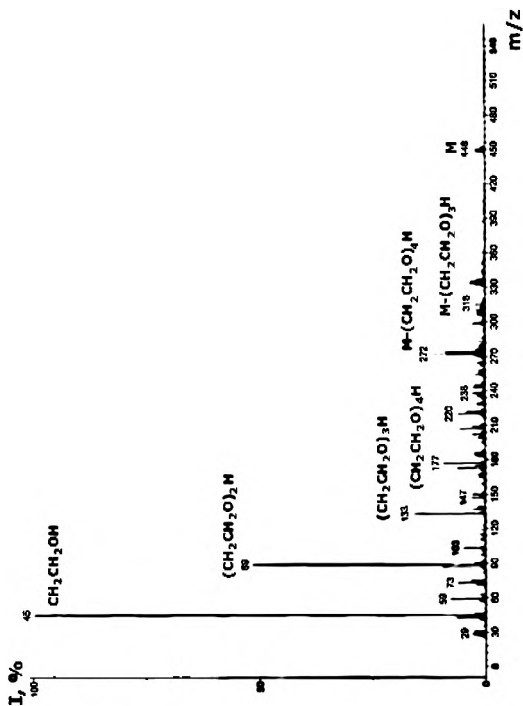


Рис. Б.105. Масс-спектр [тетра(этиленгликокси)]трихлорфенила ( $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_3(\text{O}[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_4)_4$ )

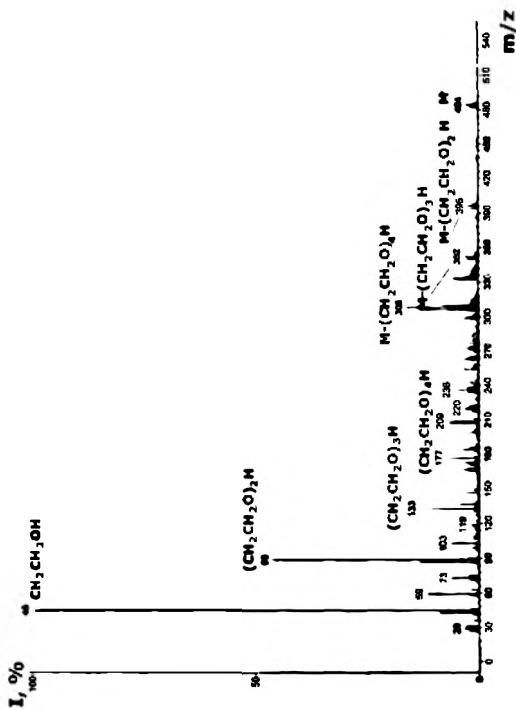


Рис. Б.106. Масс-спектр [тетра(этиленгликокси)]тетрахлорифенила ( $\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Cl}_4(\text{O}[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_4\text{H})$ )

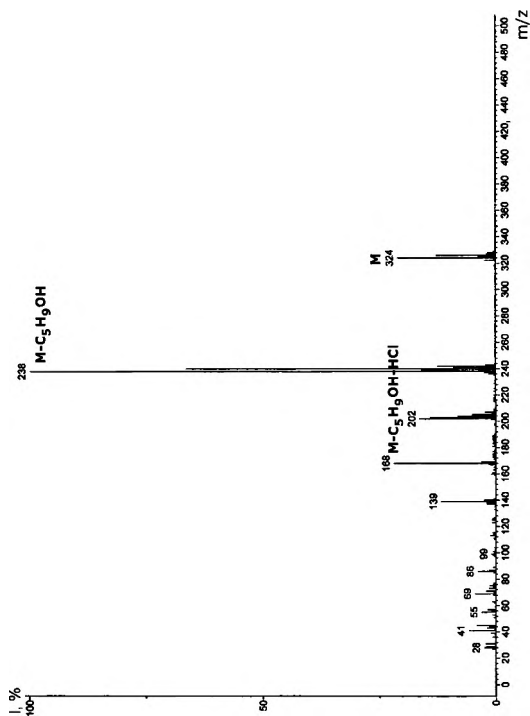
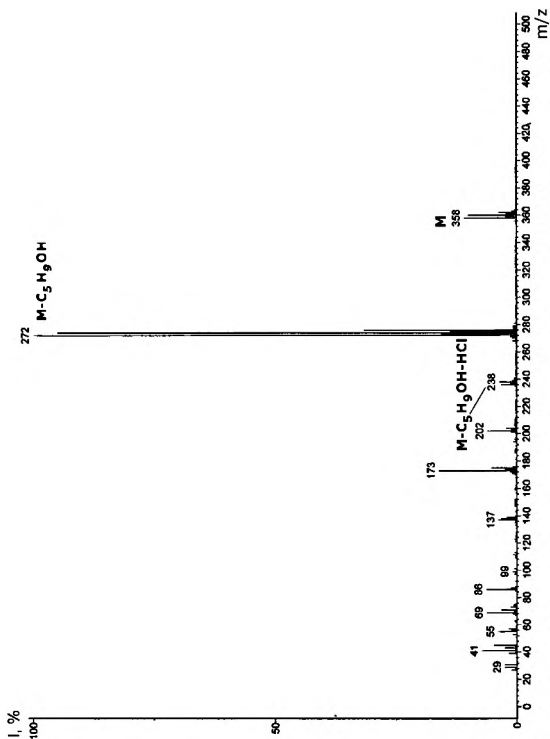


Рис. Б.107. Масс-спектр соединения 8 ( $C_{12}H_{27}Cl(OCH_2CH(CH_3)_2CH_2OH)$ ) (схема 2.13)



Рис. Б.108. Масс-спектр соединения 8 ( $C_{12}H_6Cl_3(OSi(CH_3)_3CH_2OH)$ ) (схема 2.13)

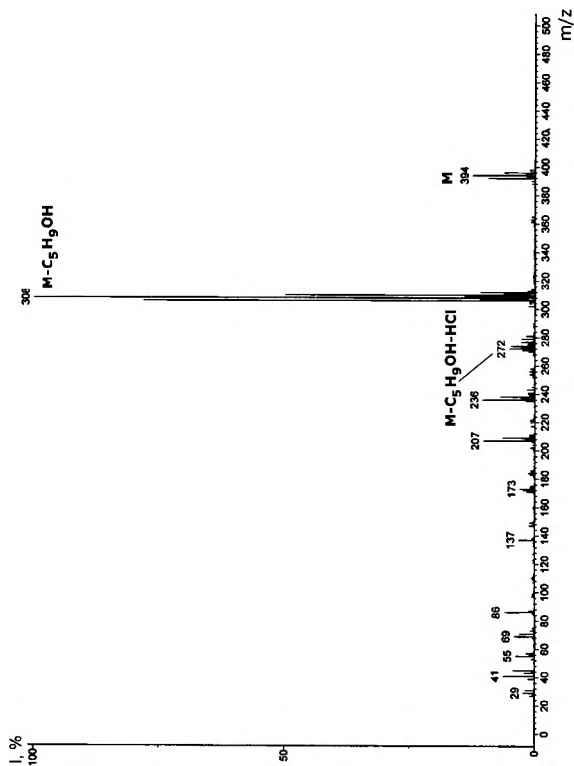
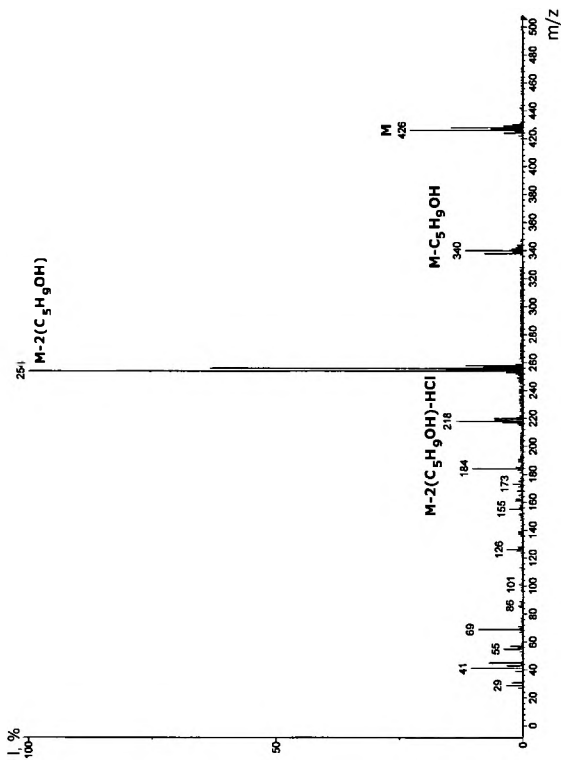


Рис. Б.109. Масс-спектр соединения А ( $C_{17}H_{34}Cl(OCH_2C(CH_3)_2CH_2OH)$ ) (схема 2.13)

Рис. Б.110. Масс-спектр соединения 17 ( $C_{12}H_{16}Cl_2(OCH_2C(CH_3)_2CH_2OH)_2$ ) (схема 2.13)

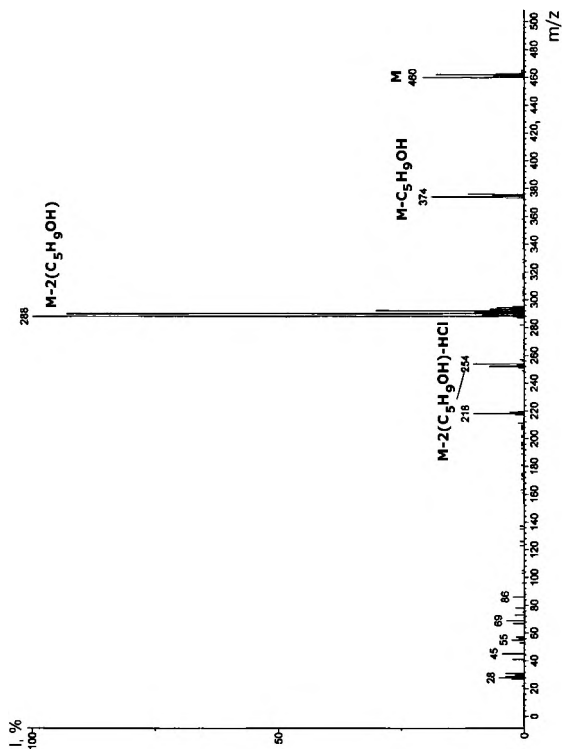
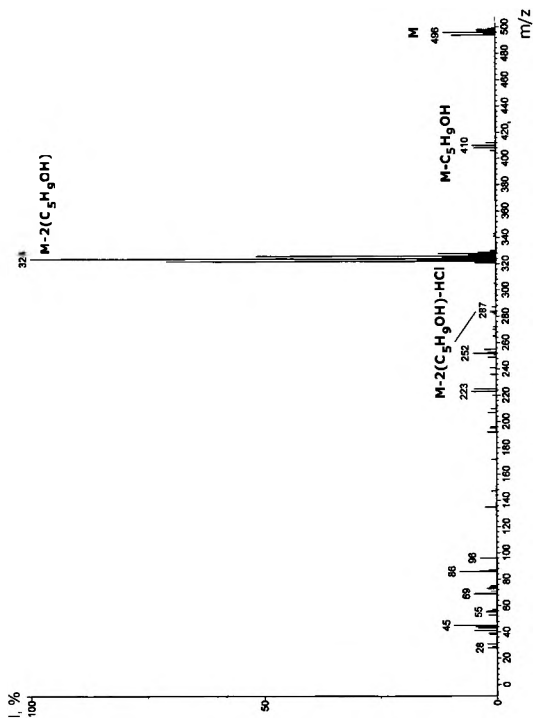


Рис. Б.111. Масс-спектр соединения 21 ( $C_{12}H_{25}Cl(OCH_2C(CH_3)_2CH_2OH)_2$ ) (схема 2.13)

Рис. Б.112. Масс-спектр соединения В ( $C_{12}H_{13}Cl(OCH_2C(CH_3)_2CH_2OH)_2$ ) (схема 2.13)

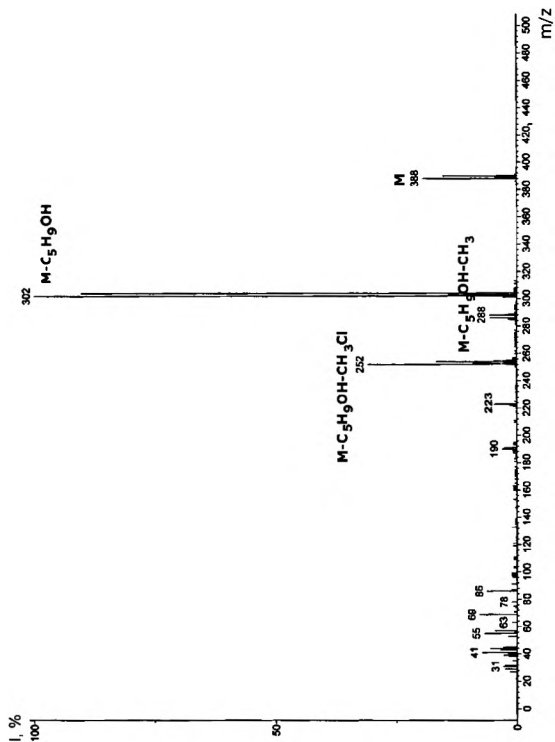
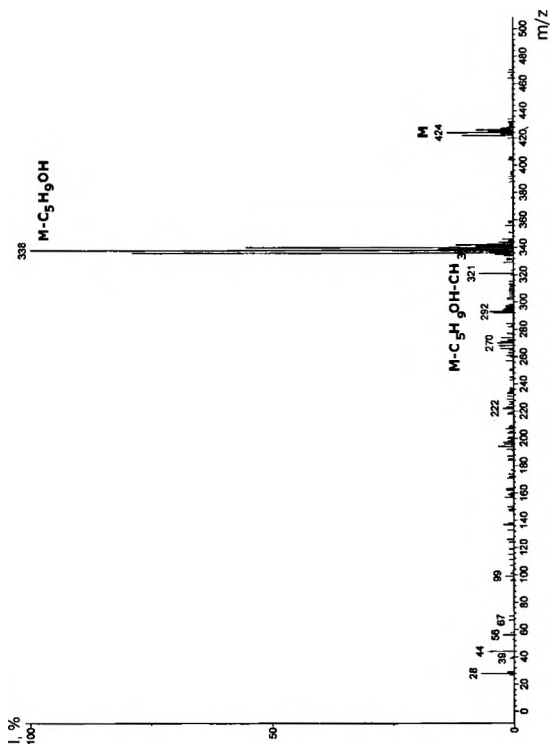


Рис. Б. 113. Масс-спектр соединения 22 ( $C_{17}H_{31}Cl_3(OCH_2C(CH_3)_2CH_2OH)(OCH_3)$ ) (схема 2.13)

Рис. Б.114. Масс-спектр соединения  $C(C_{12}H_{24}Cl_4(OCH_2CH_2CH_2OH)(OCH_3))$  (схема 2.13)

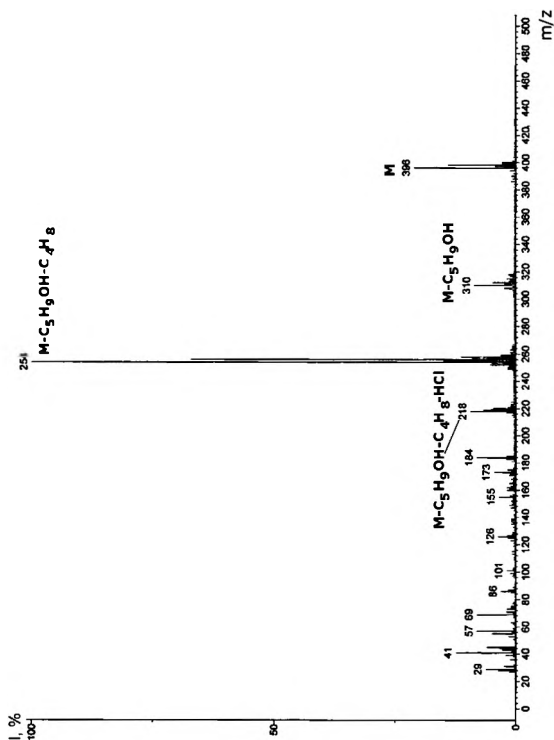


Рис. Б.115. Масс-спектр соединения 15  $(C_{12}H_{16}Cl_2(OCH_2CH(CH_3)_2CH_2CH_2OH)(OC_4H_9))$  (схема 2.13)



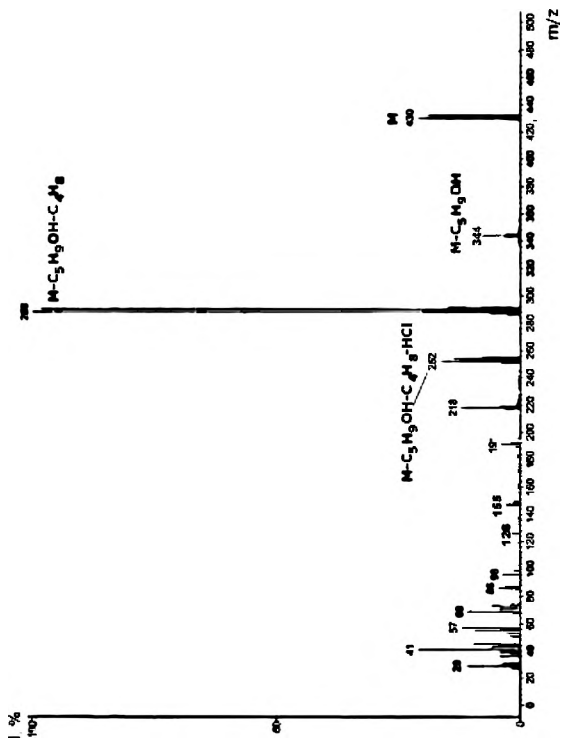


Рис. Б.116. Масс-спектр соединения 23 ( $C_{12}H_{25}Cl(OCH_2C(CH_3)_2CH_2OH)(OC_2H_5)$ ) (схема 2.13)

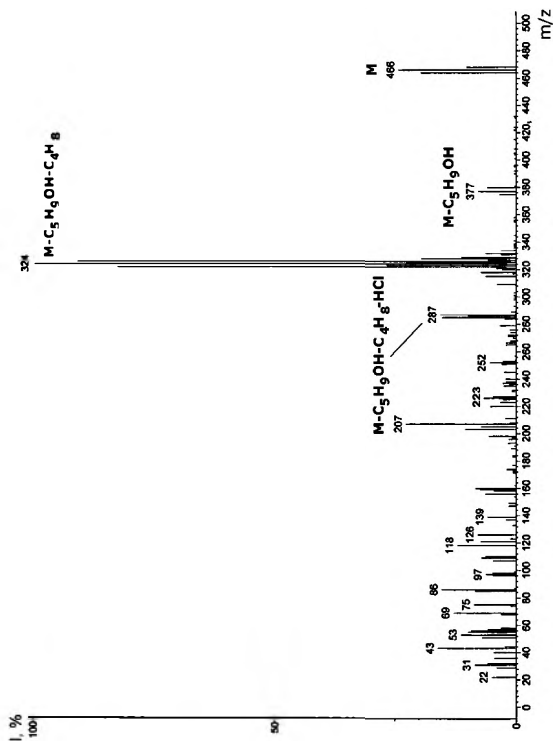
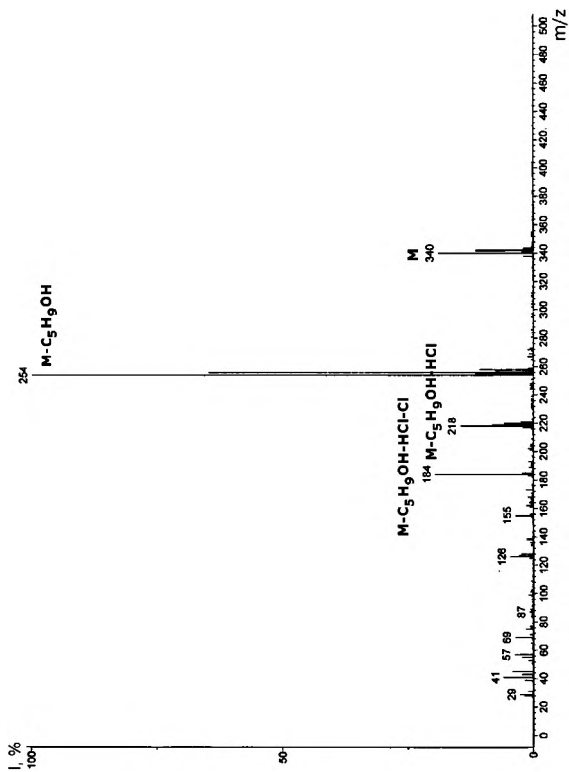


Рис. Б.117. Масс-спектр соединения D ( $C_{12}H_{14}Cl_4(OCH_2C(CH_3)_2CH_2OH)(OC_4H_9)$ ) (схема 2.13)

Рис. Б.118. Масс-спектр соединения 18 ( $C_{12}H_{16}Cl_2(OCH_2C(CH_3)_2CH_2OH)(OH)$ ) (схема 2.13)

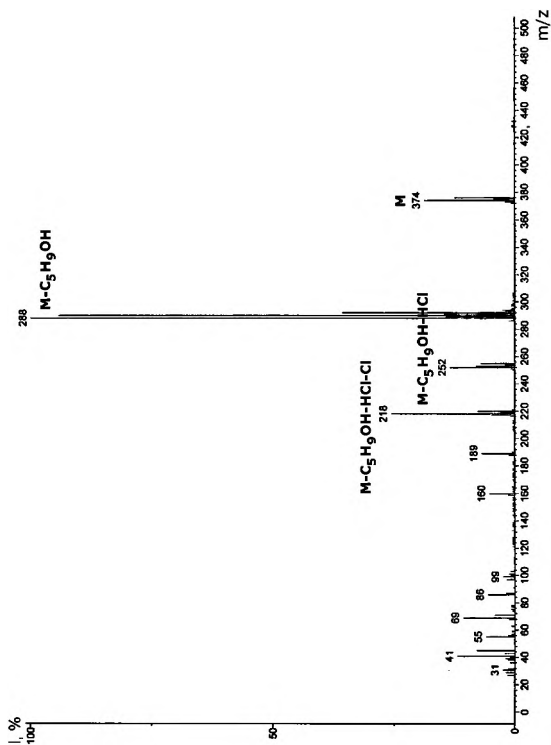
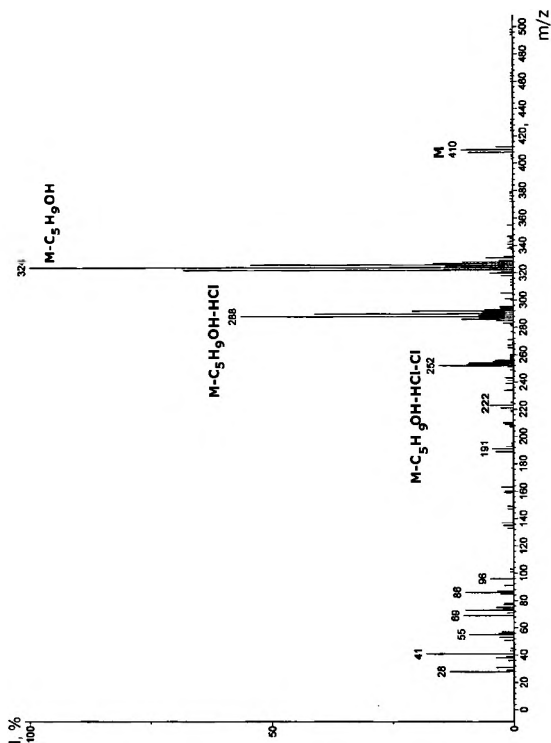


Рис. Б.119. Масс-спектр соединения 27 ( $C_{12}H_{15}Cl_3(OCH_2C(CH_3)_2CH_2OH)(OH)$ ) (схема 2.13)

Рис. Б.120. Масс-спектр соединения 31 ( $C_{12}H_{14}Cl_4(OCH_2CH(CH_3)_2CH_2OH)(OH)$ ) (схема 2.13)

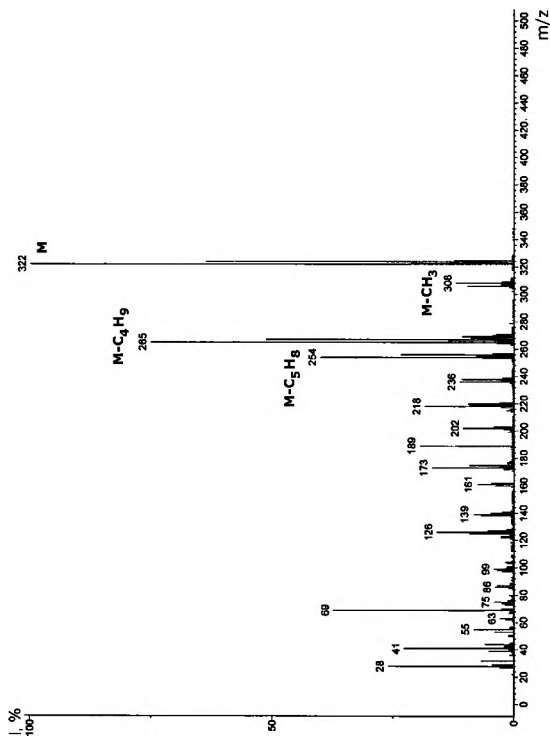
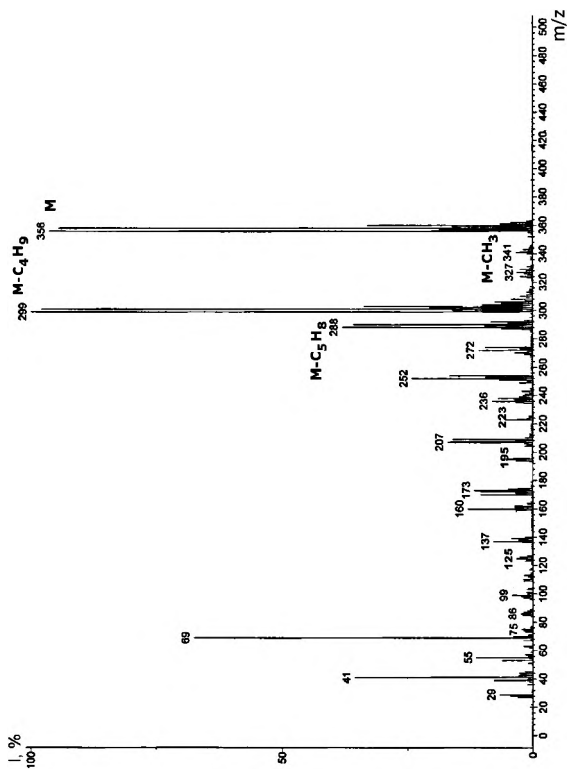


Рис. Б.121. Масс-спектр соединения 16 ( $C_{12}H_6Cl_2((OCH_2)_2C(CH_3)_2)$ ) (схема 2.13)

Рис. Б.122. Масс-спектр соединения 24 ( $C_{12}H_5Cl((OCH_2)C(CH_3)_2)$ ) (схема 2.13)

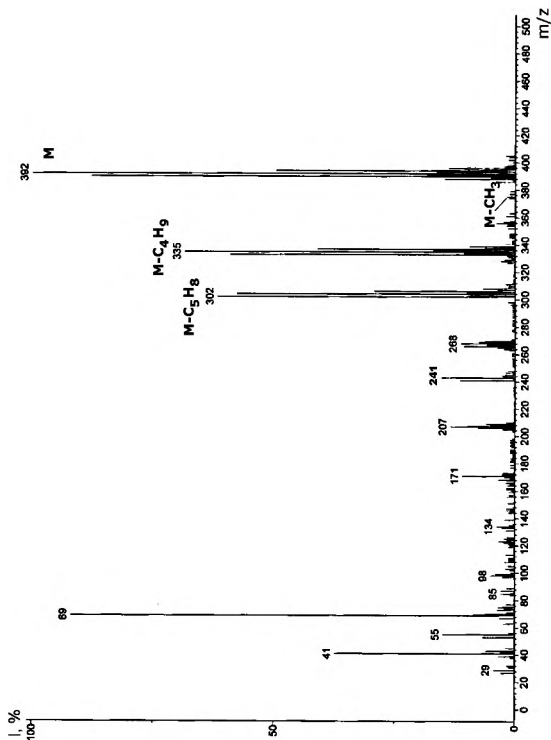
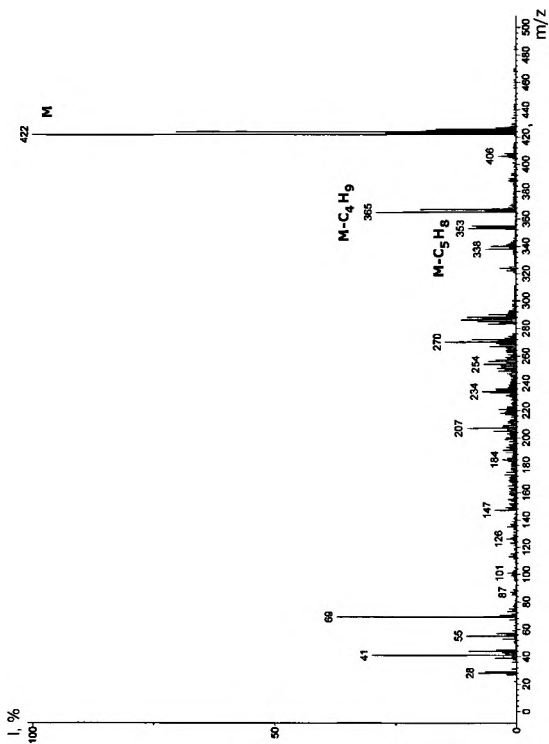


Рис. Б.123. Масс-спектр соединения Е ( $C_{12}H_4Cl((OCH_2)_2C(CH_3)_2)$ ) (схема 2.13)



Рис. Б.124. Масс-спектр соединения 34 ( $C_{12}H_{14}Cl_2((OCH_2)_2C(CH_3)_2)_2$ ) (схема 2.13)

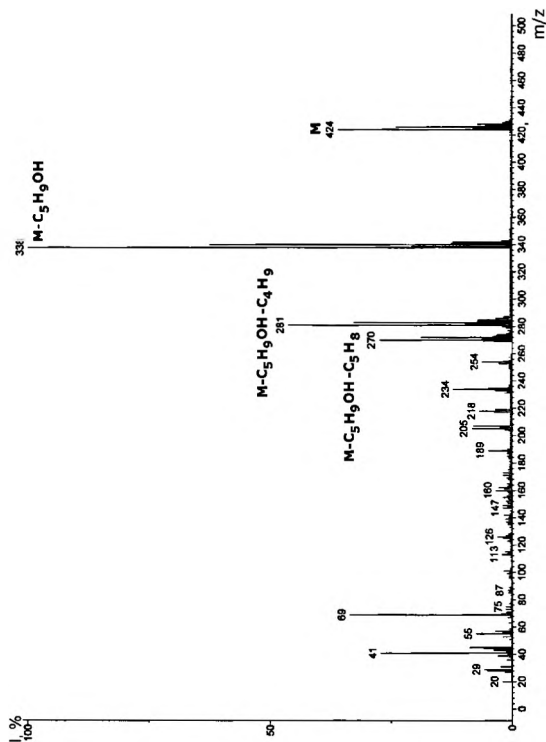
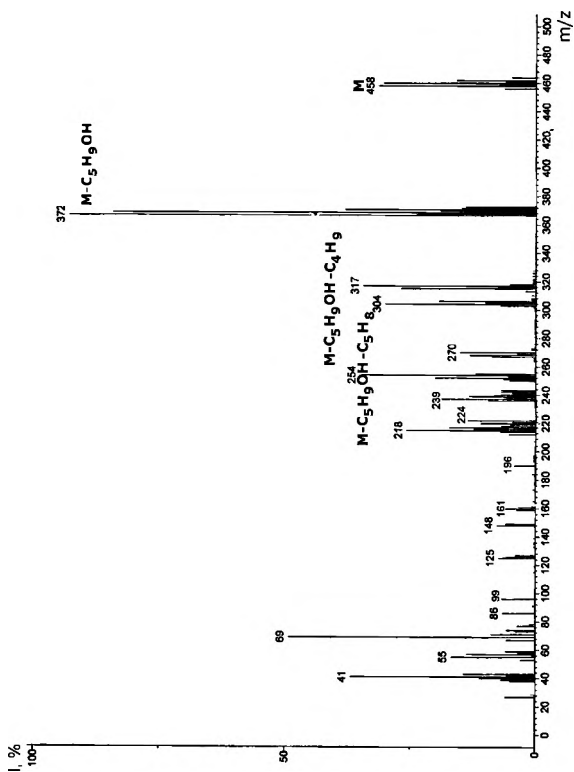


Рис. Б.125. Масс-спектр соединения 25 ( $C_{12}H_{21}Cl_2((OCH_2)_2C(CH_3)_2)(OCH_2C(CH_3)_2CH_2OH)$ ) (схема 2.13)

Рис. Б.126. Масс-спектр соединения F ( $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}((\text{OCH})_2\text{C}(\text{CH}_3)_2)(\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH})$ ) (схема 2.13)

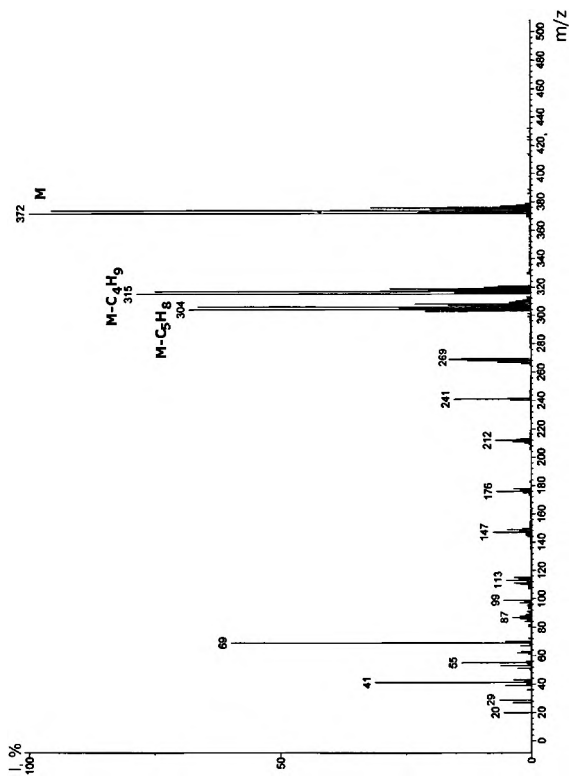
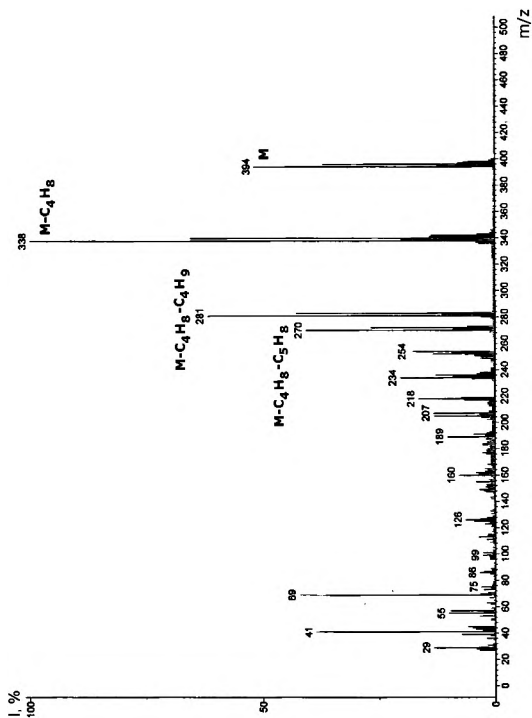


Рис. Б.127. Масс-спектр соединения 33 ( $C_{12}H_{14}Cl_4((OCH_2)_2C(CH_3)_2(OH))$ ) (схема 2.13)

Рис. Б.128. Масс-спектр соединения 30 ( $C_{17}H_{15}Cl_2(((OSCH_2)_2C(SCH_3)_2)(OSCH_2)_2)(OSCH_2)_9$ ) (схема 2.13)

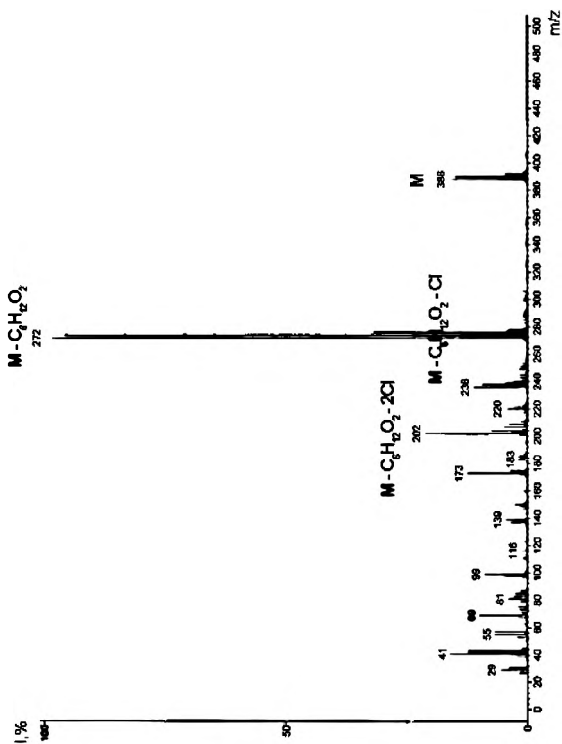


Рис. Б.129. Масс-спектр производного 43 ( $C_{12}H_6Cl_1(OSH_2C(CH_2OH)_2C_2H_5)$ ) (схема 2.15)

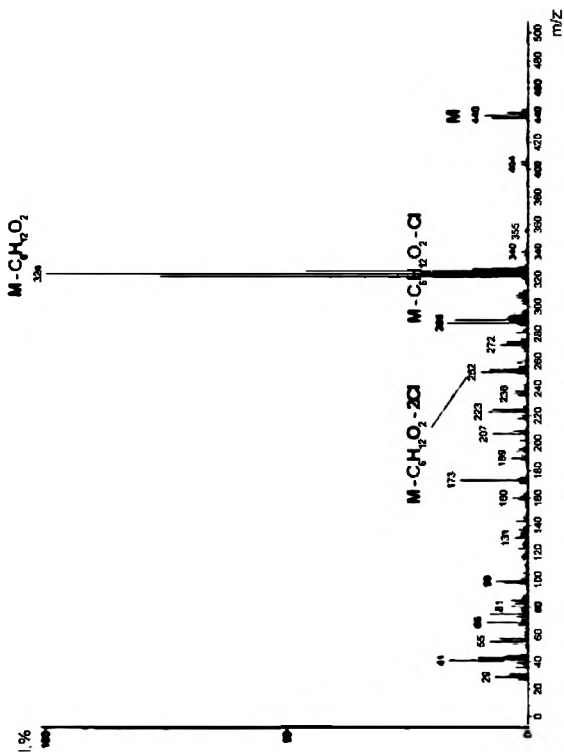


Рис. Б.130. Масс-спектр производного 46 ( $C_{12}H_{14}Cl_1(OCH_2C(CH_3)_2CH_2OH)_2C_2H_5(OH)$ ) (схема 2.15)

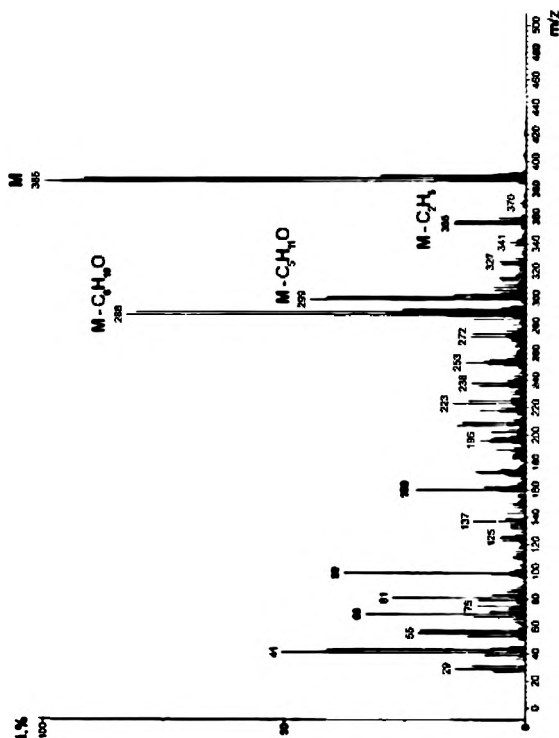
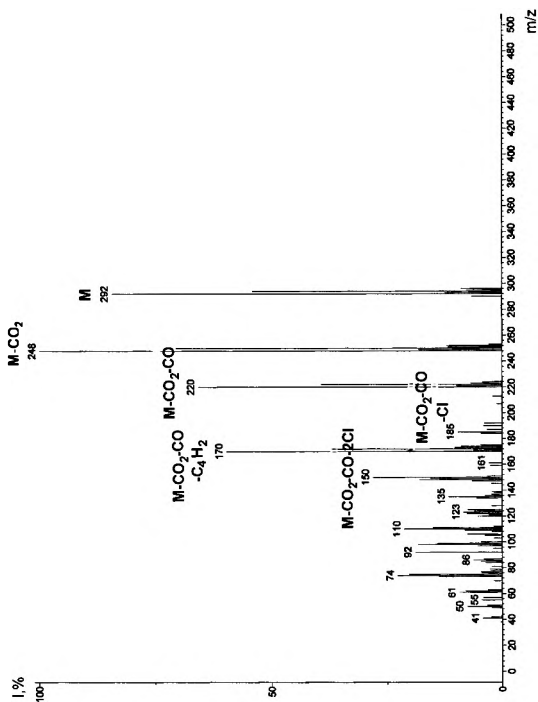


Рис. Б.131. Масс-спектр производного 50 ( $C_{12}H_{13}Cl_3((OCH_2)_2C(CH_2OH)C_2H_5)$ ) (схема 2.15)



Рис. Б.132. Масс-спектр ангидрида дихлорбензилдикарбоновой кислоты ( $C_{12}H_6Cl_2CO_2CO_2$ )

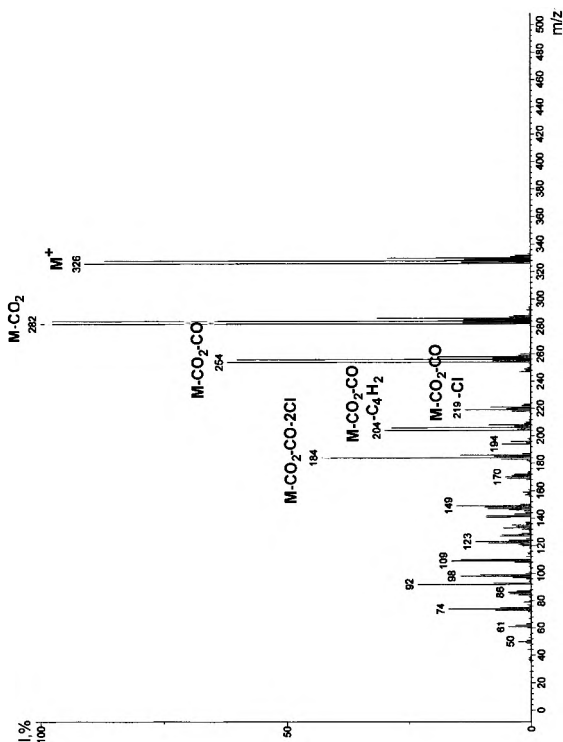
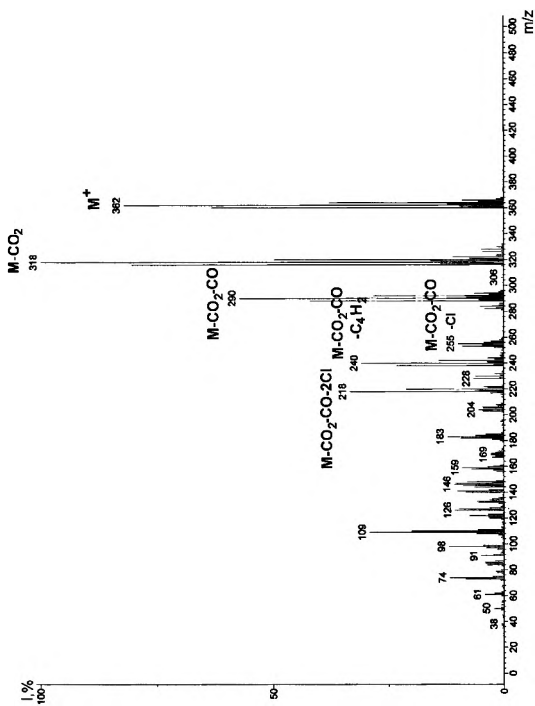


Рис. Б.133. Масс-спектр ангидрида трихлорбензилдикарбоновой кислоты ( $C_{12}H_5Cl_3O_5$ )

Рис. Б.134. Масс-спектр ангидрида тетрафторбензилдихлорангидрида (C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>CO)

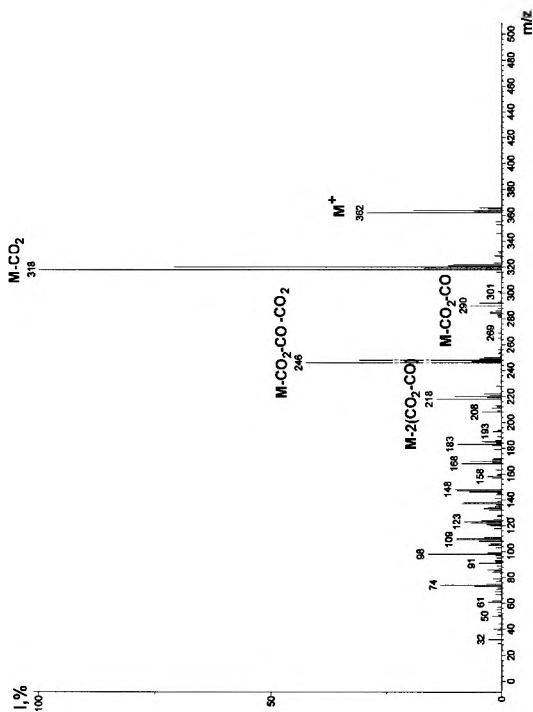
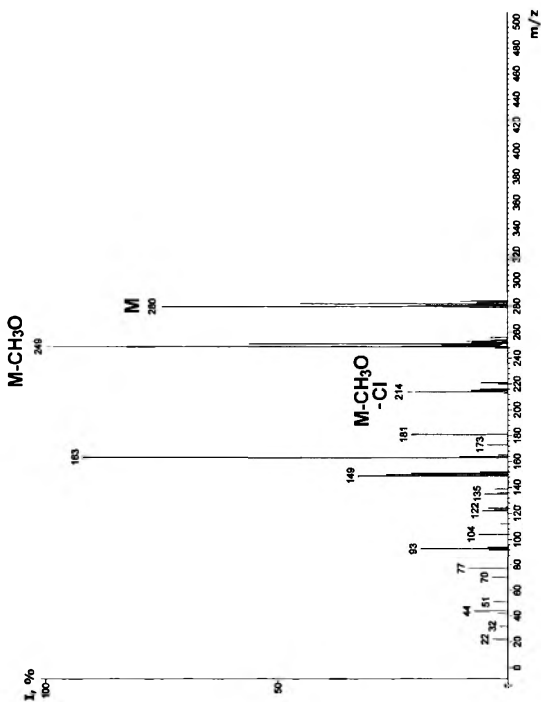


Рис. Б.135. Масс-спектр диангирида дихлорбензилтетракарбоновой кислоты ( $C_{12}H_6Cl_2(CO_2CO)_2$ )

Рис. Б.136. Масс-спектр метилового эфира дихлорбензилкарбоновой кислоты ( $C_{12}H_7Cl_2(OCOCH_3)$ )

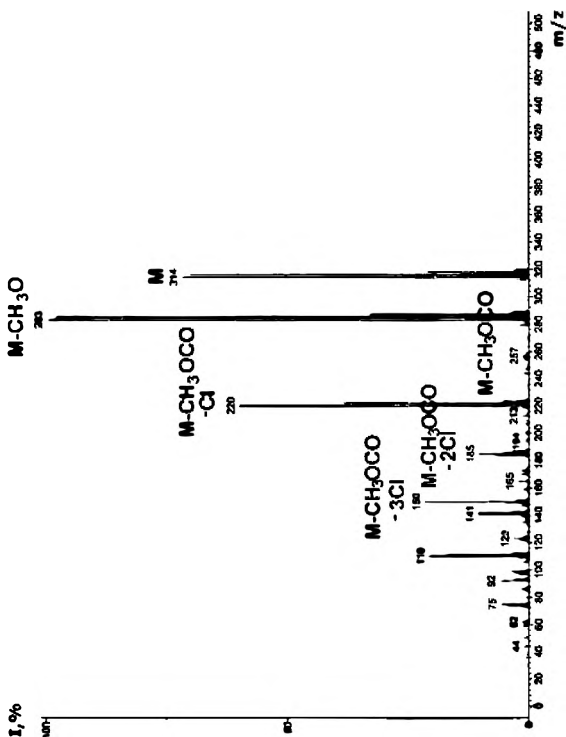
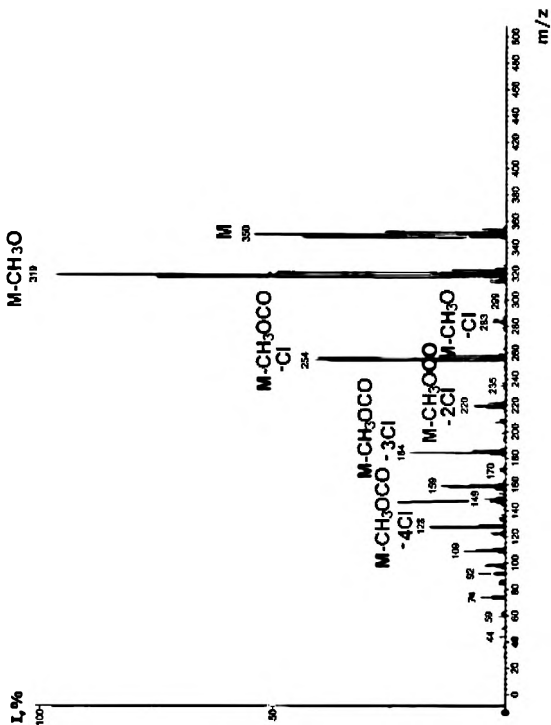


Рис. Б.137. Масс-спектр метилового эфира трихлорбензилкарбоновой кислоты ( $C_{12}H_6Cl_3(OCOSCH_3)$ )

Рис. Б.138. Масс-спектр метилового эфира тетрафенилкарбоновой кислоты ( $C_{12}H_5Cl_4(OCOSCH_3)$ )

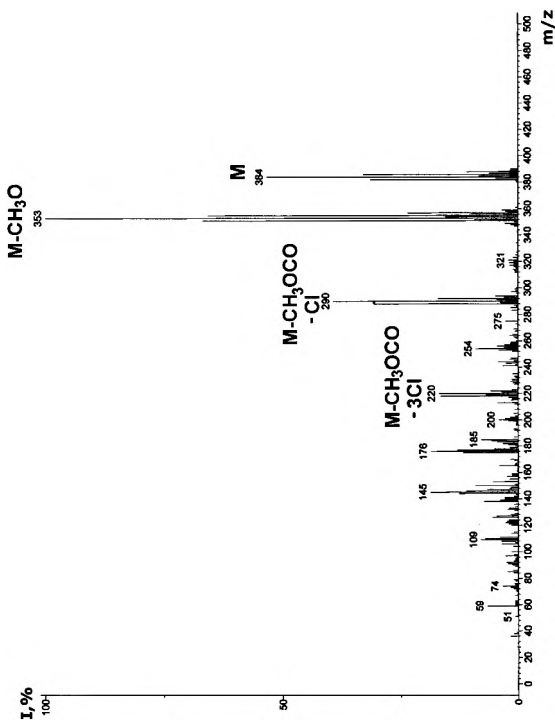
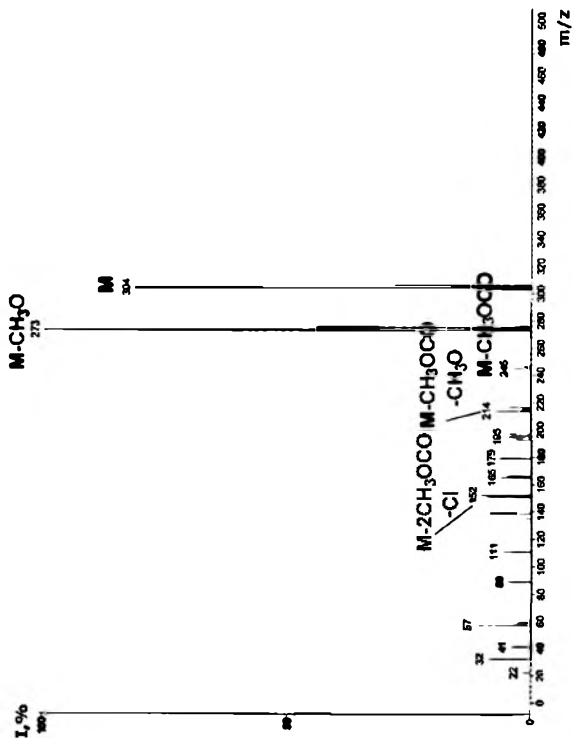


Рис. Б.139. Масс-спектр метилового эфира пентахлорбифенилкарбоновой кислоты ( $C_{12}H_4Cl_5(OCOSCH_3)$ )



Рис. Б.140. Масс-спектр диметилевого эфира хлорбифенилдикарбоновой кислоты ( $C_{17}H_{17}Cl_2(O_2CCH_3)_2$ )

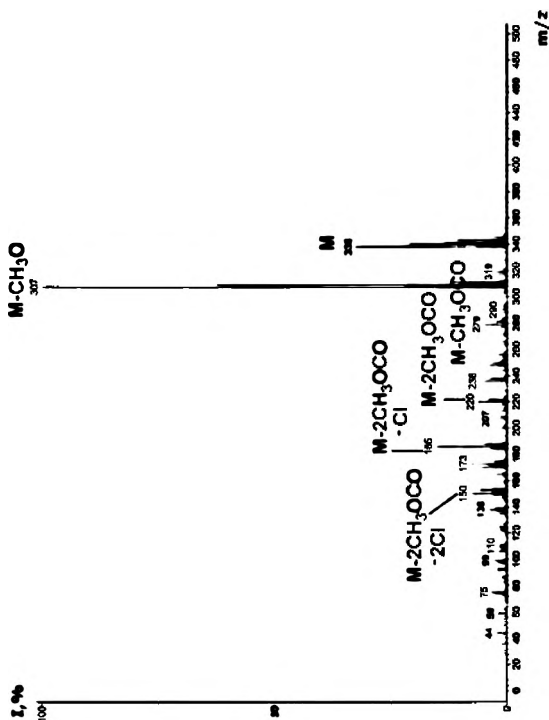


Рис. Б.141. Масс-спектр диметилевого эфира дихлорбензилдикарбоновой кислоты ( $C_{12}H_6Cl_2(OCOCCH_3)_2$ )

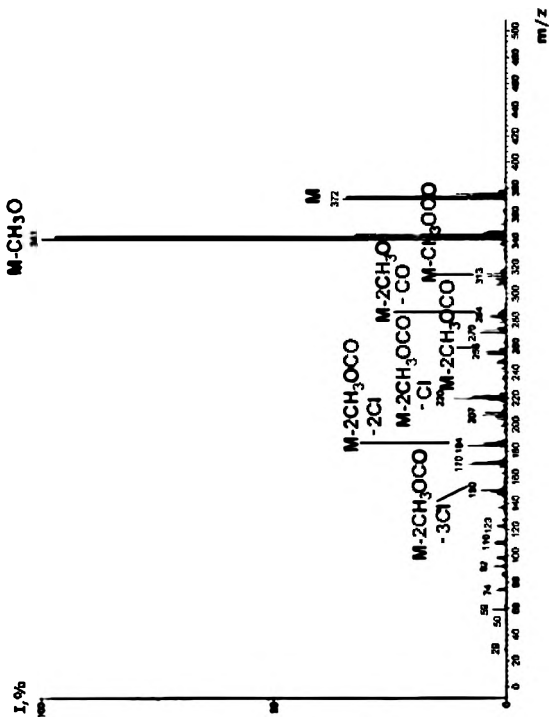


Рис. Б.142. Масс-спектр диметилового эфира трихлорбензилдикарбоновой кислоты ( $C_{12}H_5Cl_3(OCOCH_3)_2$ )

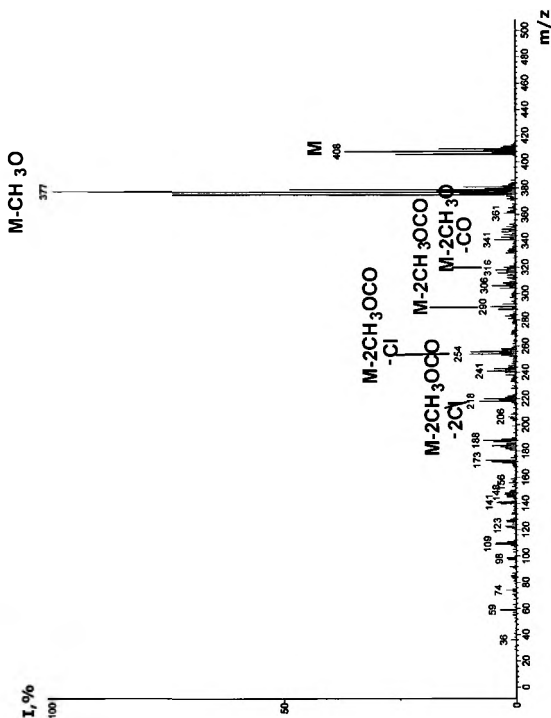
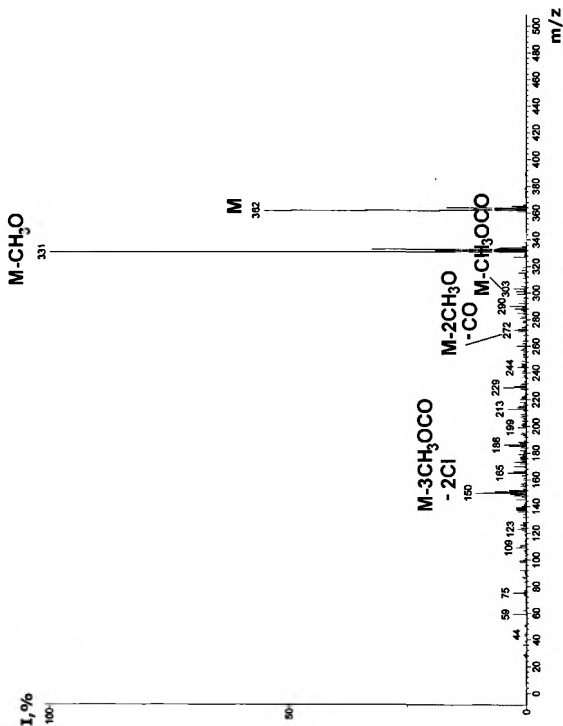


Рис. Б.143. Масс-спектр диметилтетрафенилфосфоната (C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>4</sub>(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

Рис. Б.144. Масс-спектр триметилевого эфира хлорбифенилтрикарбоновой кислоты ( $C_{12}H_6Cl(OCOSiCH_3)_3$ )

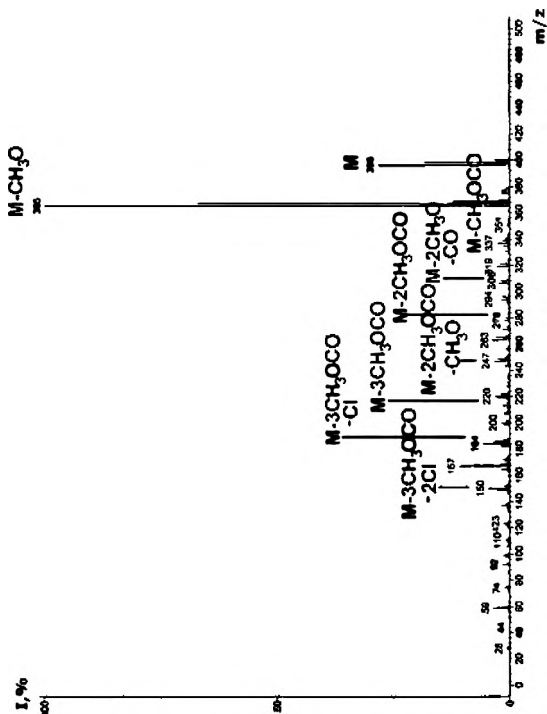
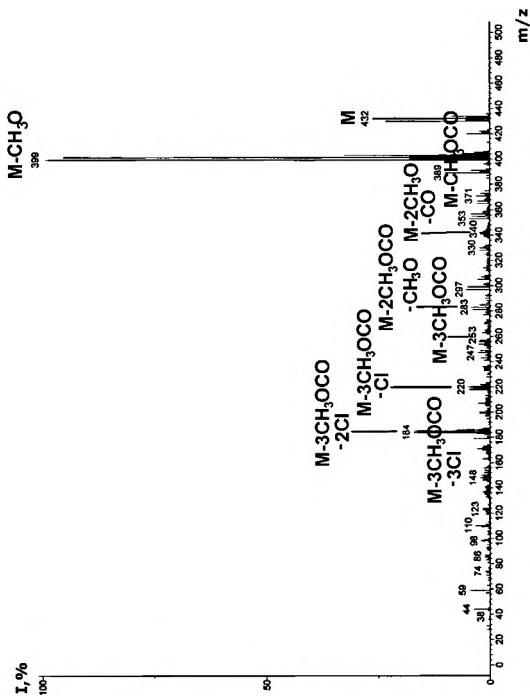


Рис. Б.145. Масс-спектр триметилового эфира дихлорбифенилтрикарбоновой кислоты ( $C_{12}H_5Cl_2(OCOSCH_3)_3$ )

Рис. Б.146. Масс-спектр триметилового эфира трихлорбифенилтрикарбоновой кислоты ( $C_{12}H_9Cl_3(OCOSCH_3)_3$ )

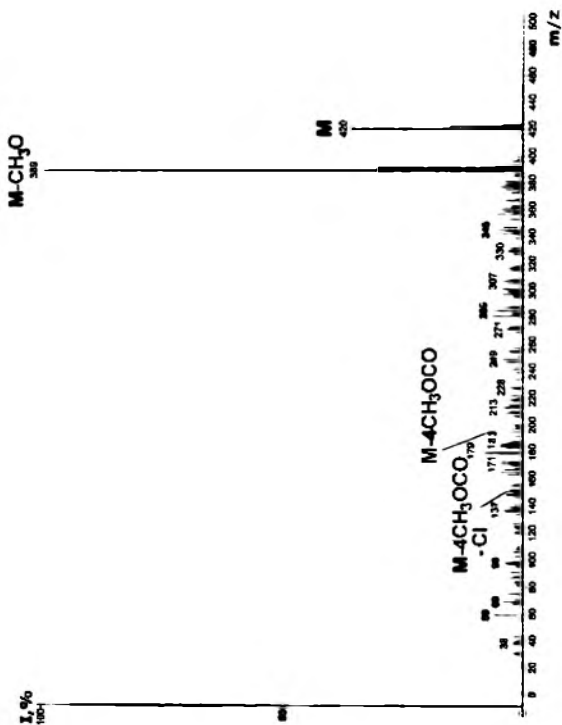
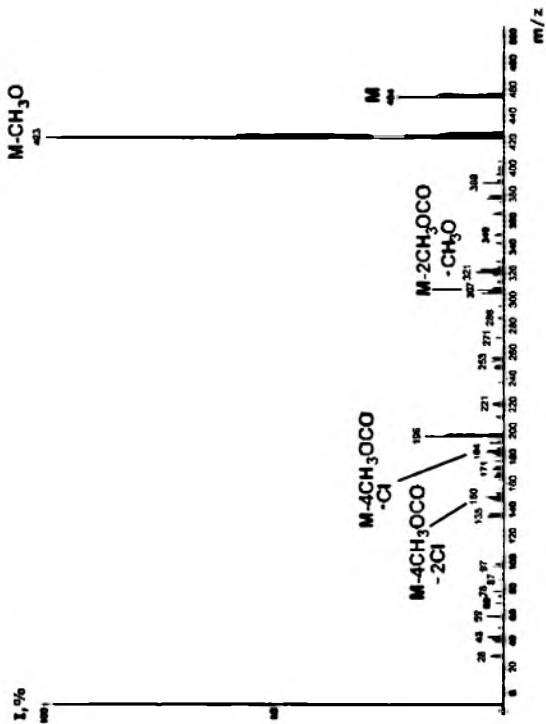


Рис. Б.147. Масс-спектр тетраметилового эфира хлорбензилтетракарбоновой кислоты ( $C_{12}H_{12}Cl(OCOCCH_3)_4$ )



Рис. Б.148. Масс-спектр тетраметилового эфира дихлорбензилтетракарбоновой кислоты ( $C_{12}H_4Cl_2(OCOSCH_3)_4$ )

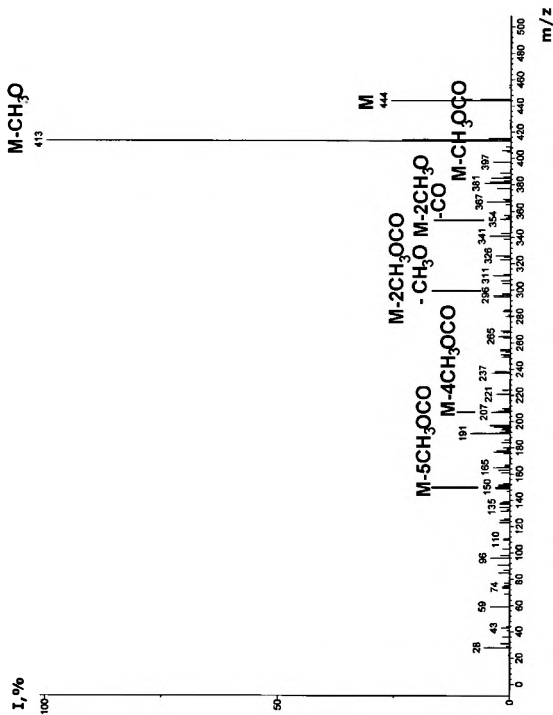


Рис. Б.149. Масс-спектр пентаметилового эфира бифенилпентакарбоновой кислоты ( $C_{12}H_{15}(OCOSCH_2)_5$ )

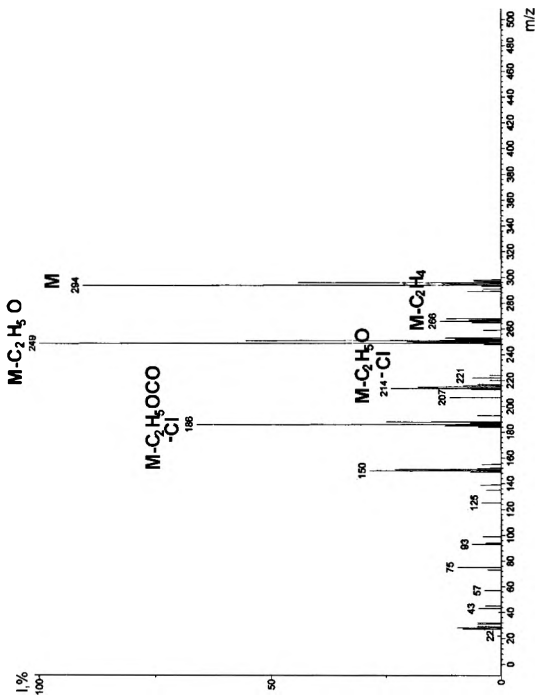


Рис. Б.150. Масс-спектр этилового эфира дихлорбензилкарбоновой кислоты ( $C_{12}H_7Cl_2(OCOC_2H_5)$ )

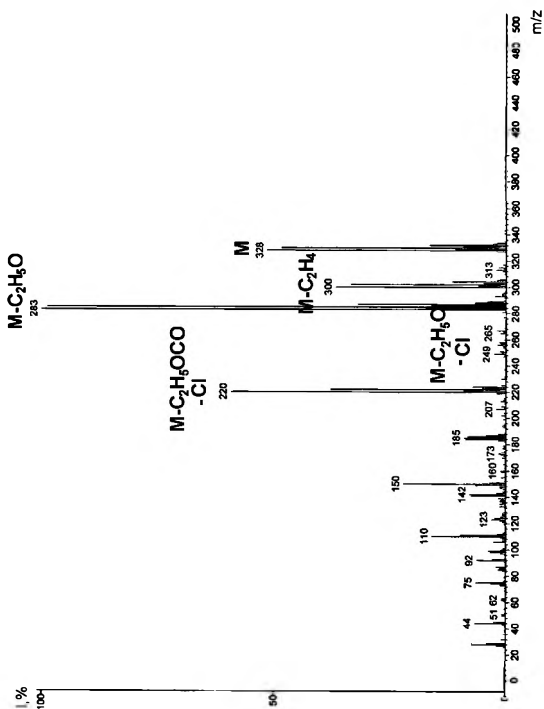
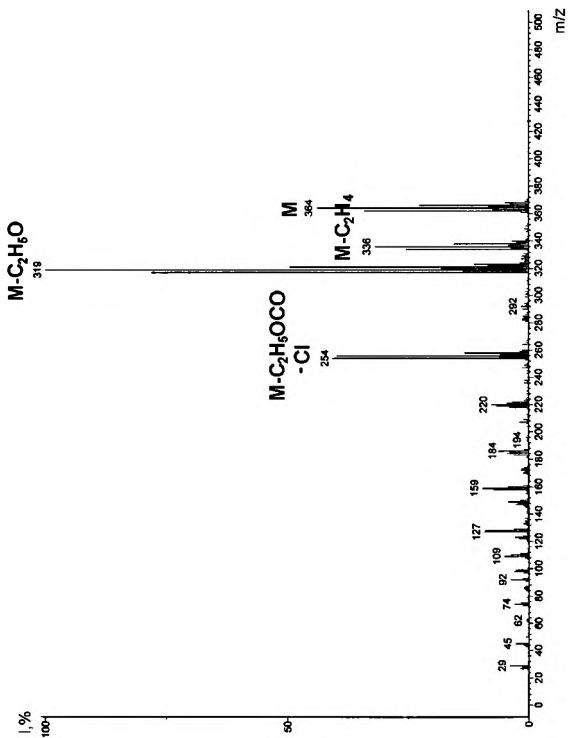


Рис. Б.151. Масс-спектр этилового эфира трихлорбензилкарбоновой кислоты ( $C_{12}H_6Cl_3(OCOC_2H_5)$ )

Рис. Б.152. Масс-спектр этилового эфира тетрафенилкарбоновой кислоты ( $C_{12}H_5Cl_4(OCOC_2H_5)$ )

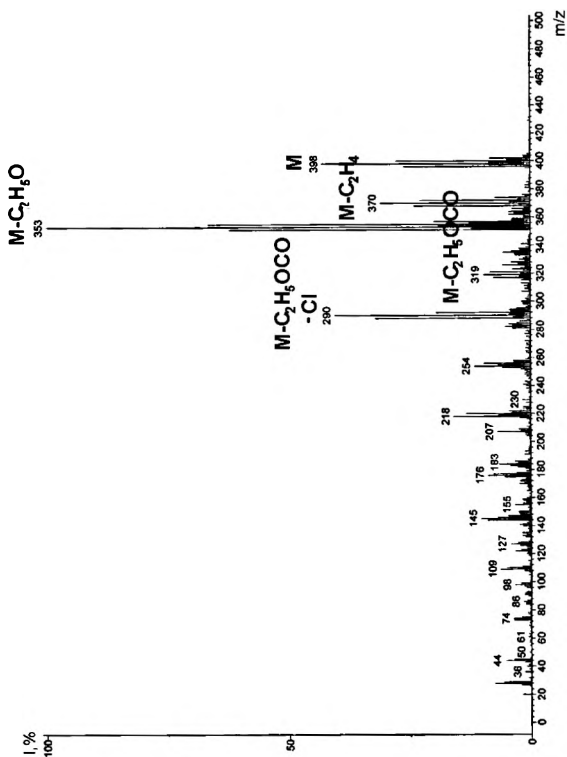


Рис. Б.153. Масс-спектр этилового эфира пентахлорфенилкарбоновой кислоты ( $C_{12}H_4Cl_5(OCO_2C_2H_5)$ )

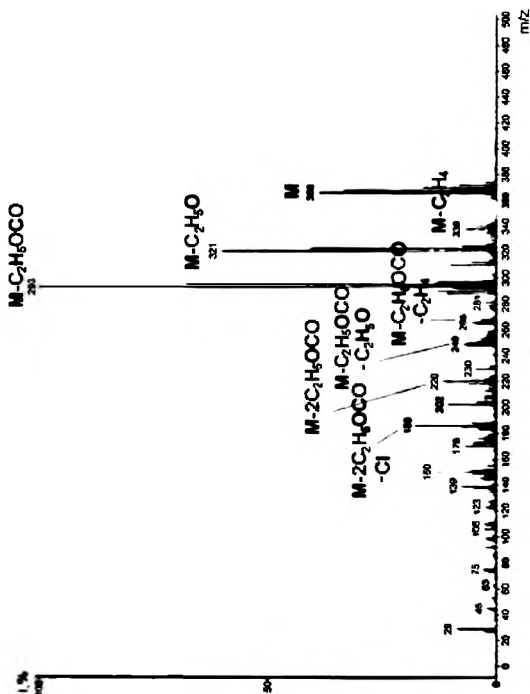


Рис. Б.154. Масс-спектр диэтилового эфира дихлорбензилдихлорбензойной кислоты ( $C_{12}H_{14}Cl_2(OCOC_2H_5)_2$ )

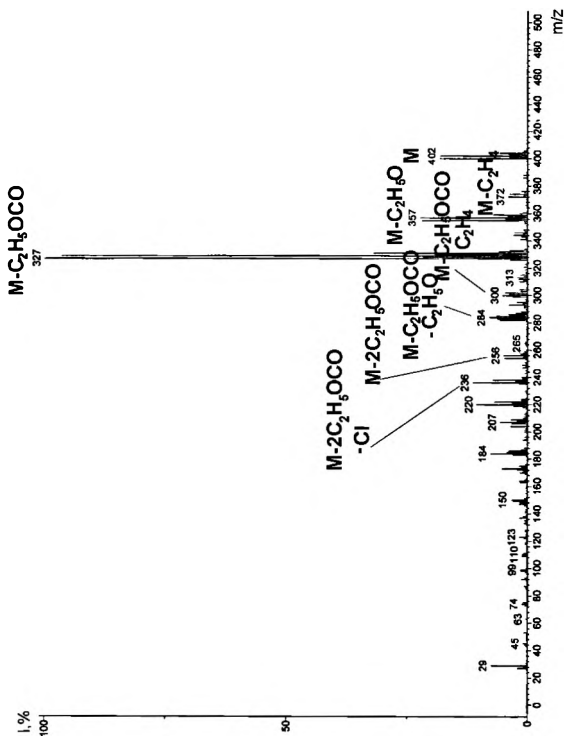
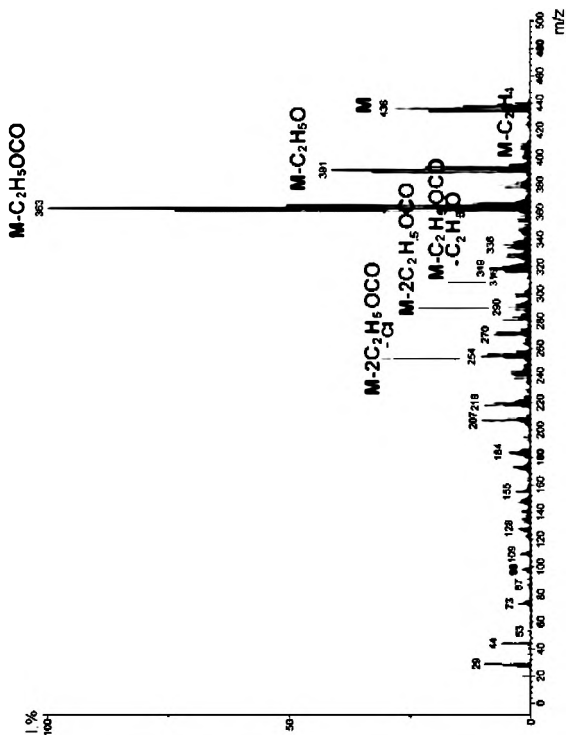


Рис. Б.155. Масс-спектр диэтилового эфира трихлорбифенилдикарбоновой кислоты ( $C_{12}H_5Cl_3(OCOC_2H_5)_2$ )



Рис. Б.156. Масс-спектр диэтилового эфира тетрафенилбифенилдикарбоновой кислоты ( $C_{12}H_4Cl(OCOC_2H_5)_2$ )

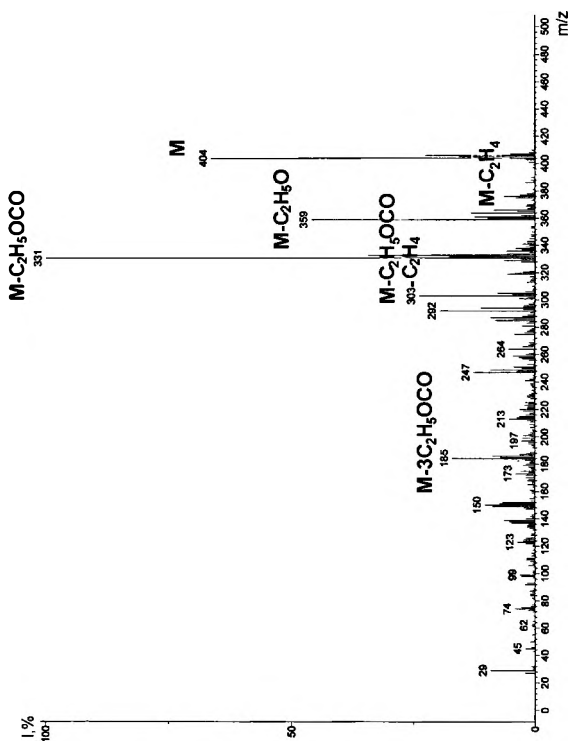
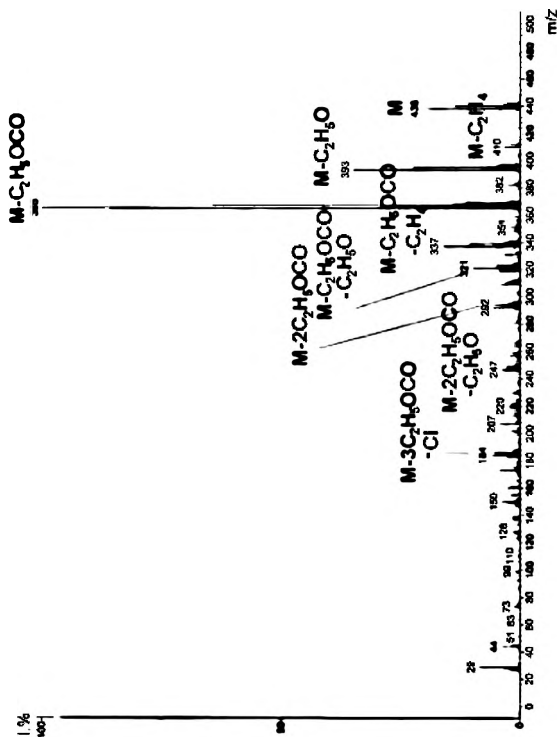


Рис. Б.157. Масс-спектр триэтилового эфира хлорбензилтрикарбоновой кислоты ( $C_{12}H_6Cl(OCOC_2H_5)_3$ )

Рис. Б.158. Масс-спектр триэтилового эфира дихлорбифенилтрикарбоновой кислоты ( $C_{12}H_5Cl_3(OCOC_2H_5)_3$ )

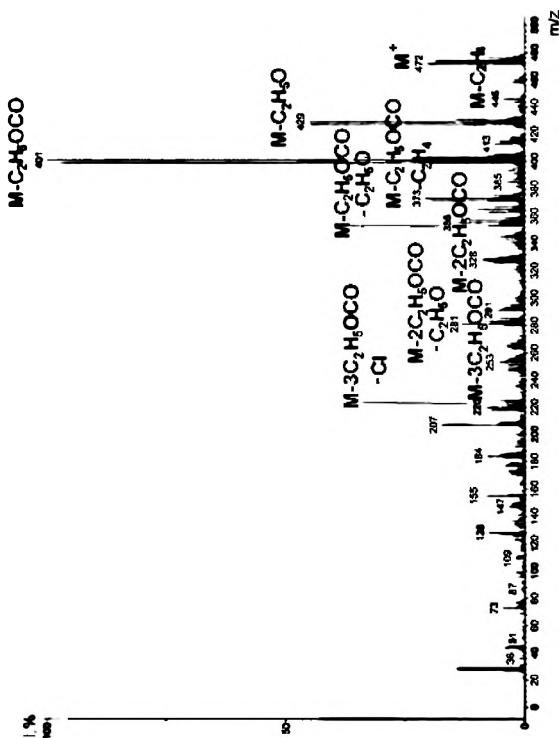
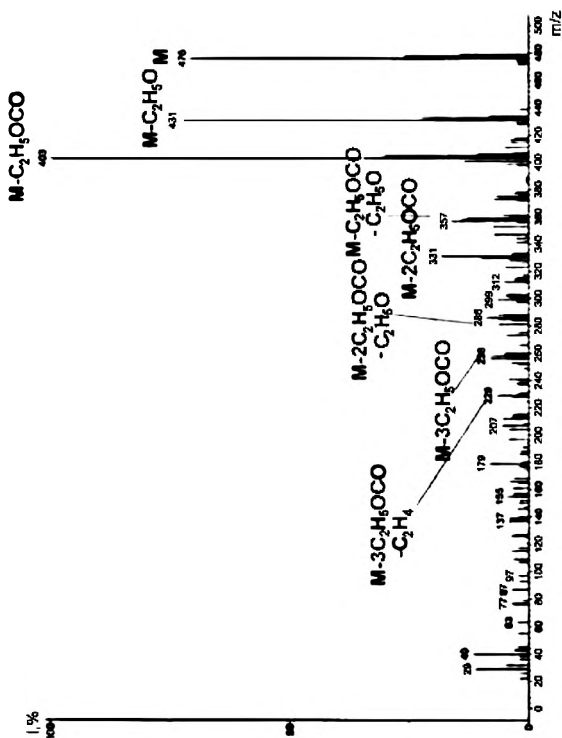


Рис. Б.159. Масс-спектр триэтилового эфира трихлорбензилтрикарбоновой кислоты ( $C_{12}H_4Cl_3(OCOC_2H_5)_3$ )

Рис. Б.160. Масс-спектр тетраэтилового эфира хлорбензилтетракарбоновой кислоты ( $C_{12}H_5Cl(OCOC_2H_5)_4$ )

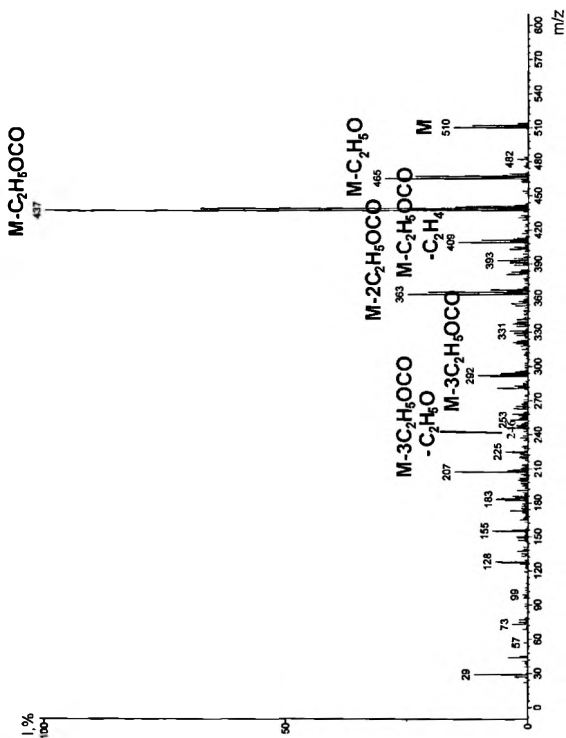
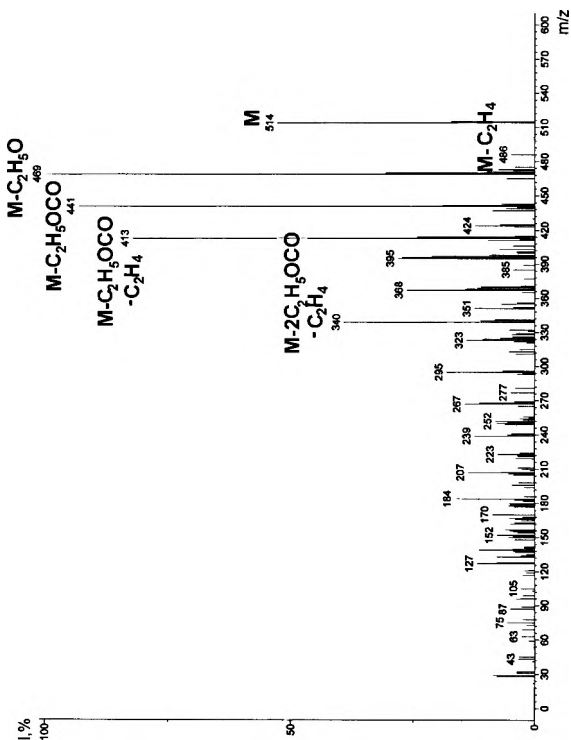


Рис. Б.161. Масс-спектр тетраэтилового эфира дихлорбифенилтетракарбоновой кислоты ( $C_{17}H_{14}Cl_2(OCOC_2H_5)_4$ )

Рис. Б.162. Масс-спектр пентаэритрового эфира бифенилпентакарбоновой кислоты ( $C_{12}H_5(OCO_2C_2H_5)_5$ )

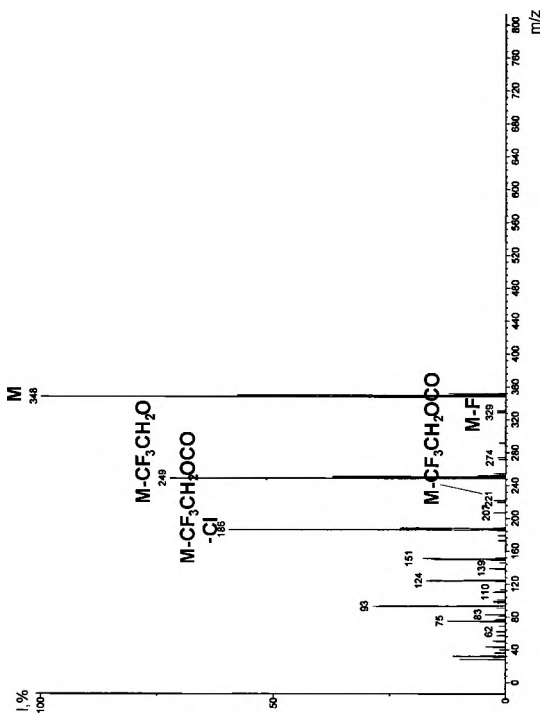
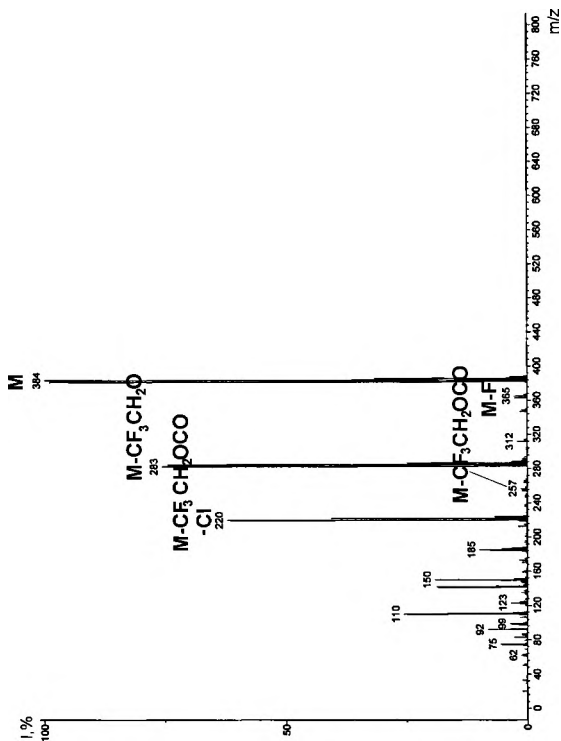


Рис. Б.163. Масс-спектр 2,2,2-трифторэтилового эфира дихлорбензилкарбоновой кислоты ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OOCCH}_2\text{CF}_3)$ )



Рис. Б.164. Масс-спектр 2,2,2-трифторэтилового эфира трихлорбензилкарбоновой кислоты ( $C_{12}H_6Cl_3(OCOSCH_2CF_3)$ )

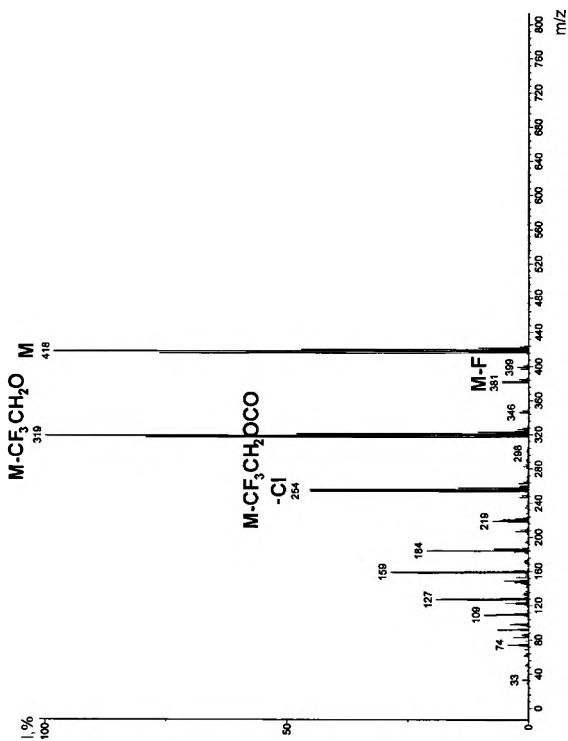
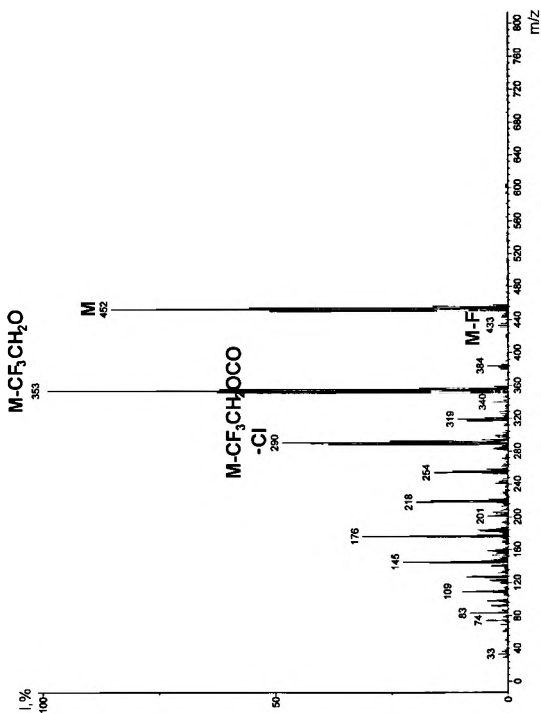


Рис. Б. 165. Масс-спектр 2,2,2-трифторэтилового эфира тетрафторбензилкарбоновой кислоты ( $C_{12}H_5Cl_4(OCOSCH_2CF_3)$ )

Рис. Б.166. Масс-спектр 2,2,2-трифторэтилового эфира пентахлорфенилкарбоновой кислоты ( $C_{11}H_2Cl_4(OCOSCH_2CF_3)$ )

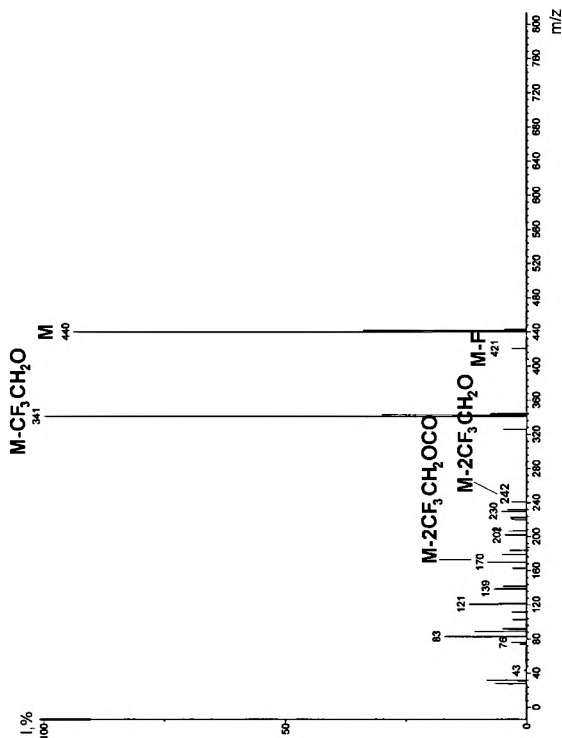


Рис. Б.167. Масс-спектр ди-2,2,2-трифторэтилового эфира хлорбифенилдикарбоновой кислоты  $(C_2H_5Cl)(O_2CCH_2CF_3)_2$

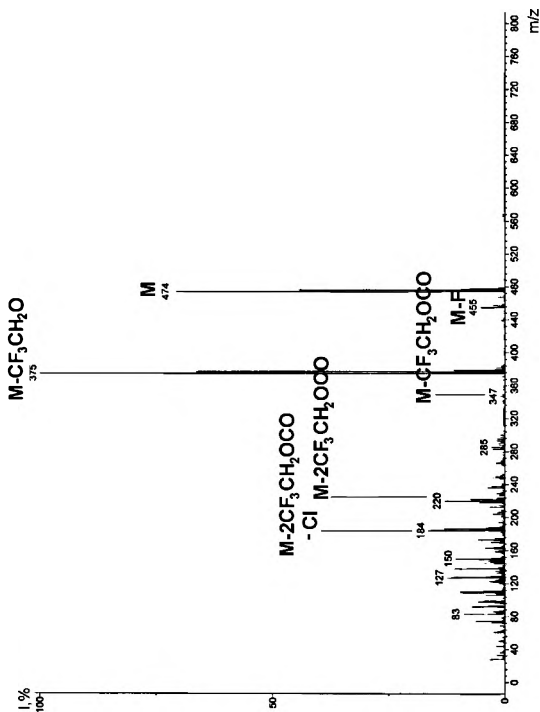


Рис. Б.168. Масс-спектр ди-2,2,2-трифторэтилового эфира дихлорбифенилдикарбоновой кислоты  
 $(C_{12}H_6Cl_2(OCOCH_2CF_3)_2)$

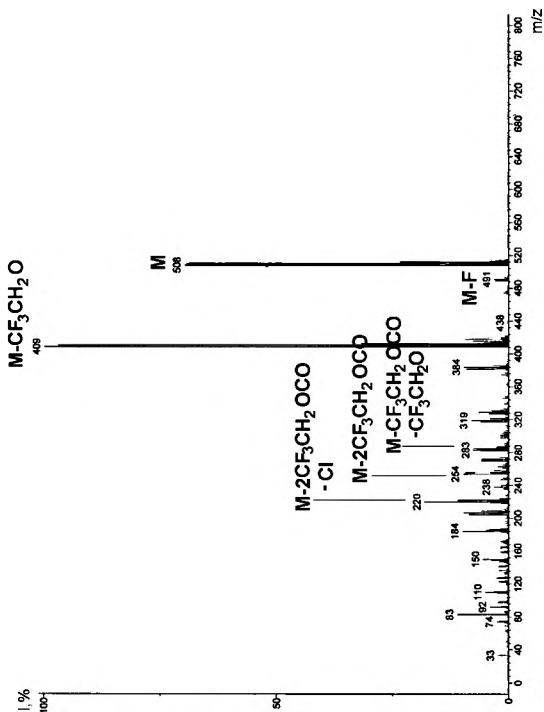


Рис. Б.169. Масс-спектр ди-2,2,2-трифторэтилового эфира трихлорбензилдихлоркарбоновой кислоты  
 $(C_{11}H_3Cl_3(OCOCH_2CF_3)_2)$

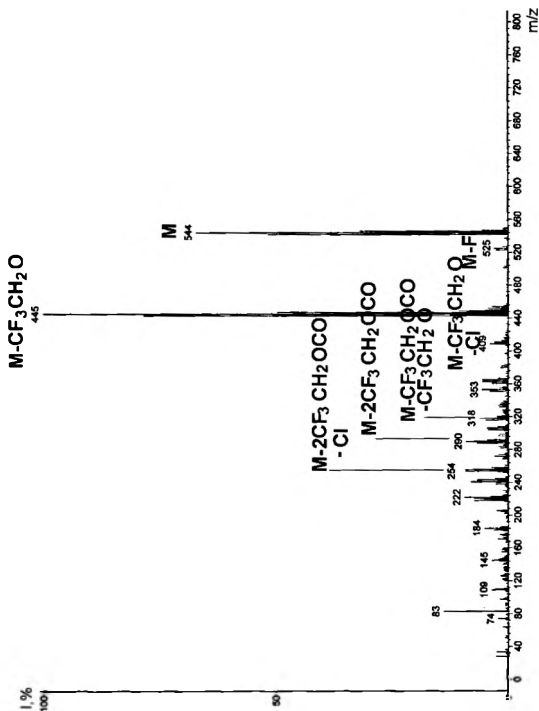


Рис. Б.170. Масс-спектр ди-2,2,2-трифторэтилового эфира тетрафенилкарбоновой кислоты  
 $(C_{12}H_9Cl_4(O_2CH_2CF_3)_2)$

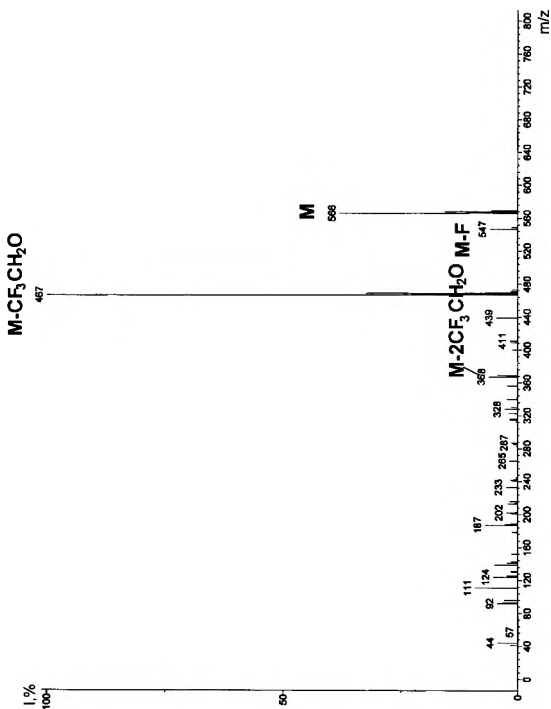


Рис. Б.171. Масс-спектр три-2,2,2-трифторэтилового эфира хлорбифенилтрикарбоновой кислоты  
( $C_{12}H_6Cl(OCOCH_2CF_3)_3$ )



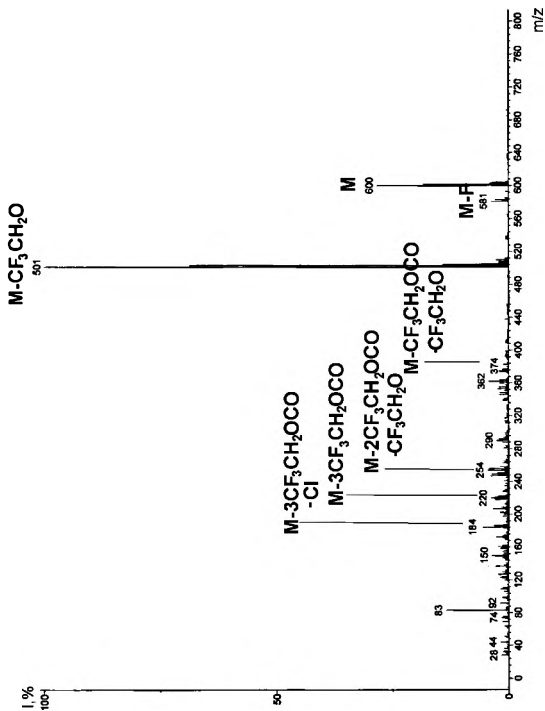


Рис. Б.172. Масс-спектр три-2,2,2-трифторэтилового эфира дихлорбензилтрикарбоновой кислоты  
 $(C_{12}H_4Cl_2(OCOCH_2CF_3)_3)$

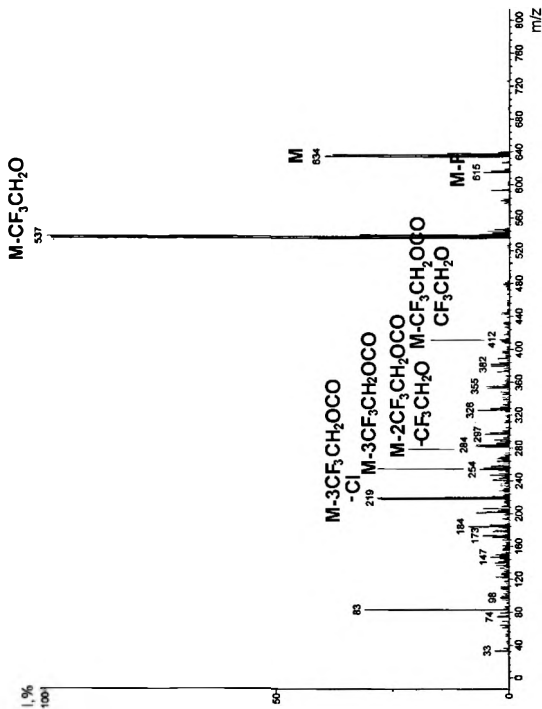


Рис. Б.173. Масс-спектр три-2,2,2-трифторэтилового эфира трихлорбензилтрикарбоновой кислоты  
(C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(OCOCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

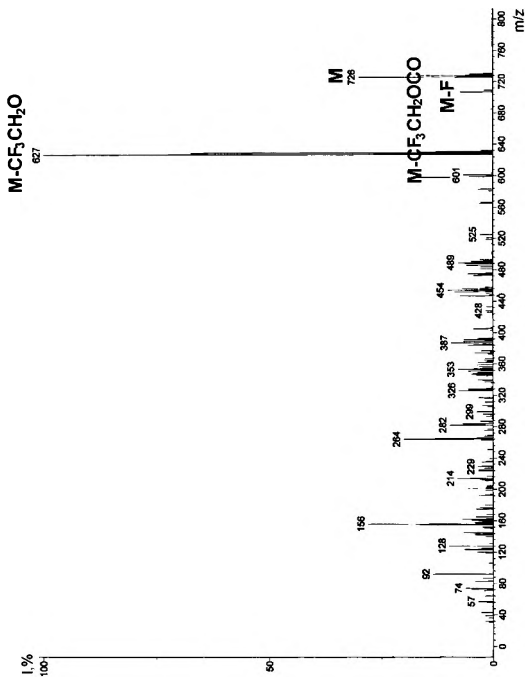


Рис. Б.174. Масс-спектр тетра-2,2,2-трифторэтилового эфира дихлорбензилтетракарбоновой кислоты  
 $(C_{12}H_4Cl_2(OCOCH_2CF_3)_4)$

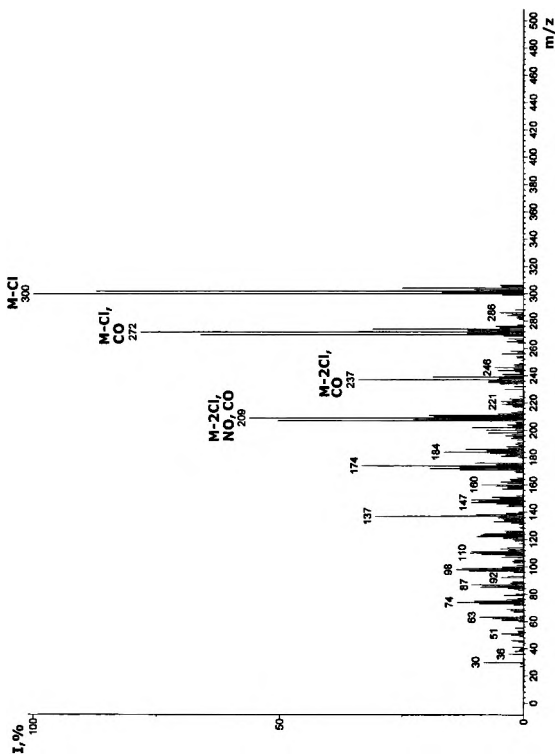
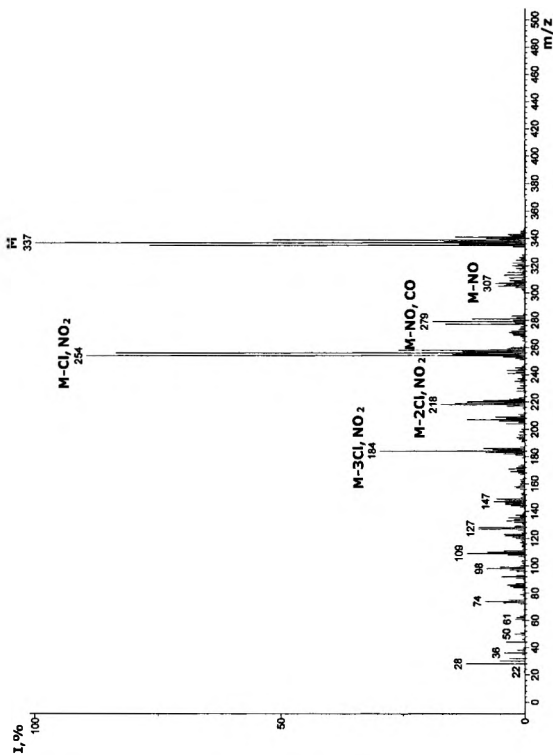


Рис. Б.175. Масс-спектр мононитротетрахлорбифенила ( $C_{12}H_5Cl_4(NO_2)$ ), первый тип фрагментации)

Рис. Б.176. Масс-спектр мононитротетрахлорбифенила ( $C_{12}H_5Cl_4(NO_2)$ , второй тип фрагментации)

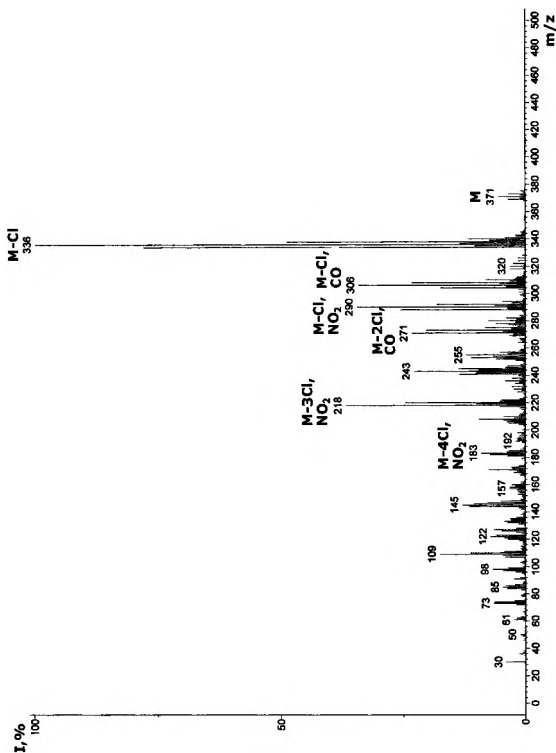


Рис. Б.177. Масс-спектр мононитрофенхлорбензила ( $C_{12}H_9Cl(NO_2)$ , первый тип фрагментации)

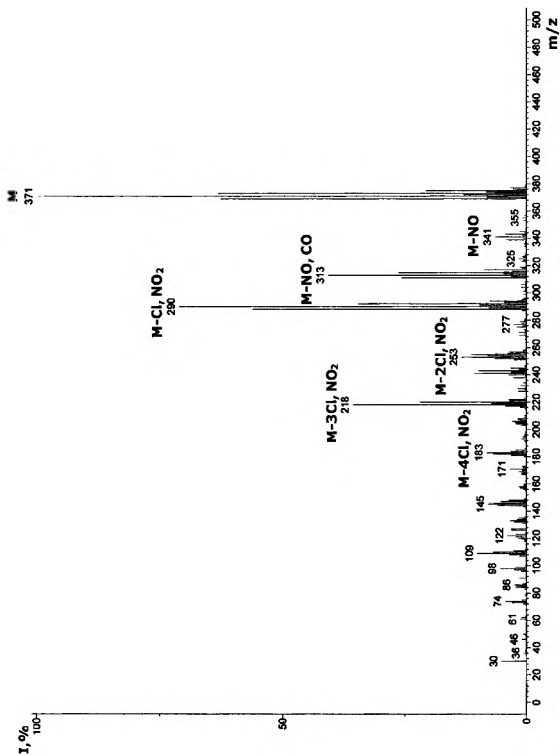


Рис. Б.178. Масс-спектр мононитропентахлорбифенила ( $C_{12}H_4Cl_5(NO_2)$ , второй тип фрагментации)

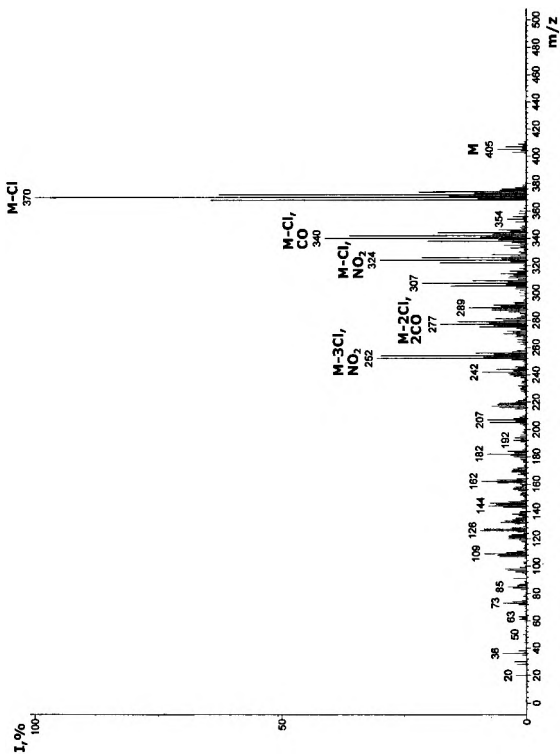
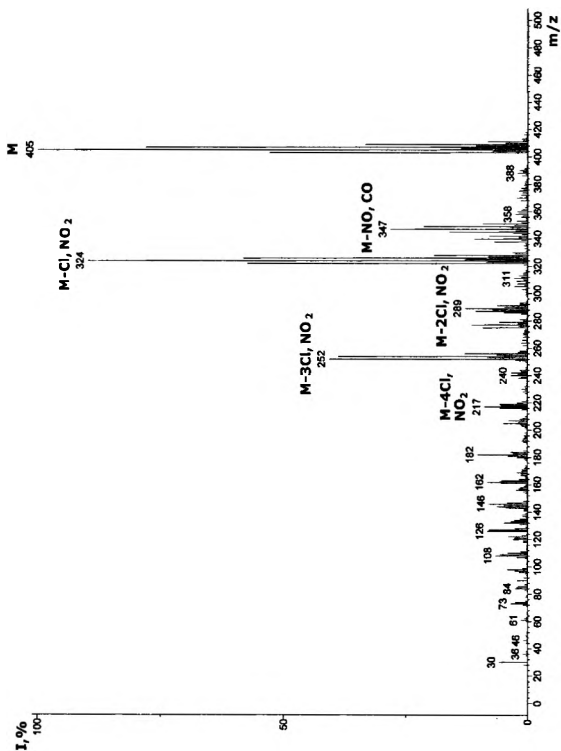


Рис. Б.179. Масс-спектр мононитрогексахлорбифенила ( $C_{12}H_3Cl_6(NO_2)$ ), первый тип фрагментации)



Рис. Б.180. Масс-спектр мононитрогексахлорбифенила ( $C_{12}H_3Cl_6(NO_2)_2$ ), второй тип фрагментации)

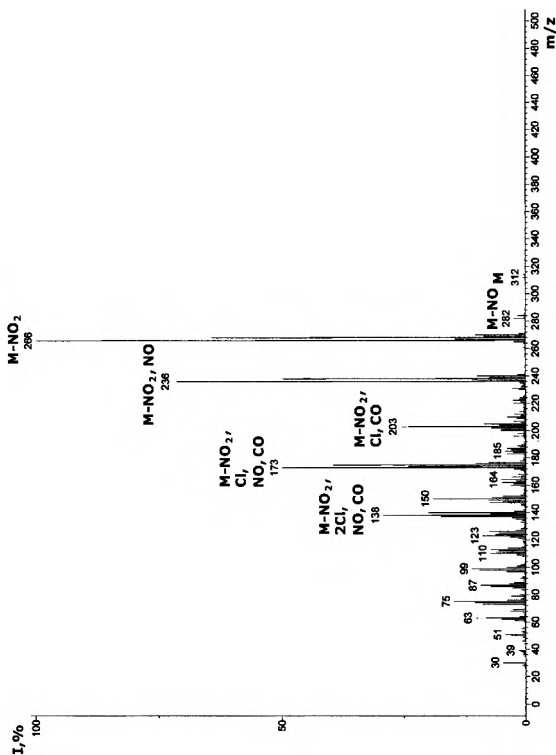


Рис. Б.181. Масс-спектр динитродихлорбензила ( $C_{12}H_6Cl_2(NO_2)_2$ , первый тип фрагментации)

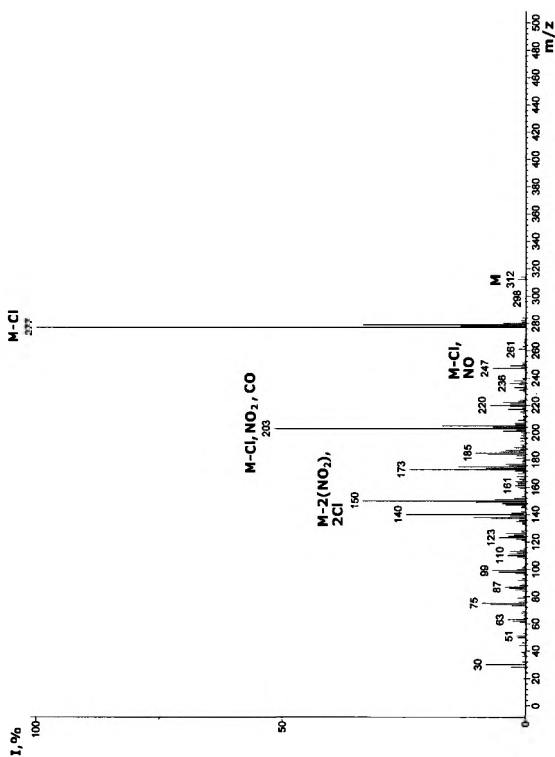


Рис. Б.182. Масс-спектр динитродихлорбензила ( $C_6H_3Cl_2(NO_2)_2$ , второй тип фрагментации)

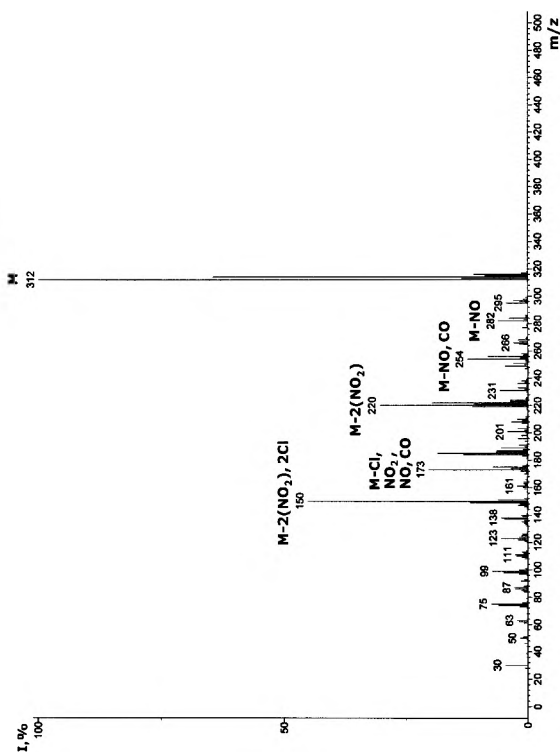


Рис. Б.183. Масс-спектр динитродихлорбензила ( $C_6H_2Cl_2(NO_2)_2$ ), третий тип фрагментации)

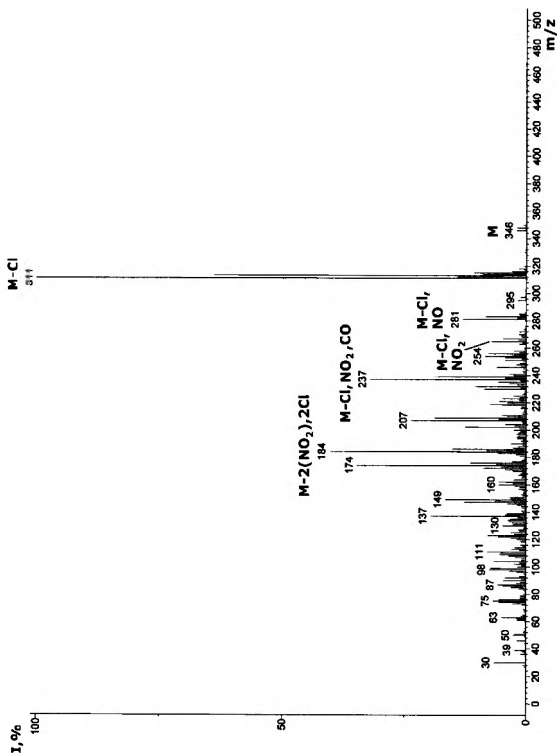


Рис. Б.184. Масс-спектр динитротрихлорбензила ( $C_6H_2Cl_3(NO_2)_2$ , первый тип фрагментации)

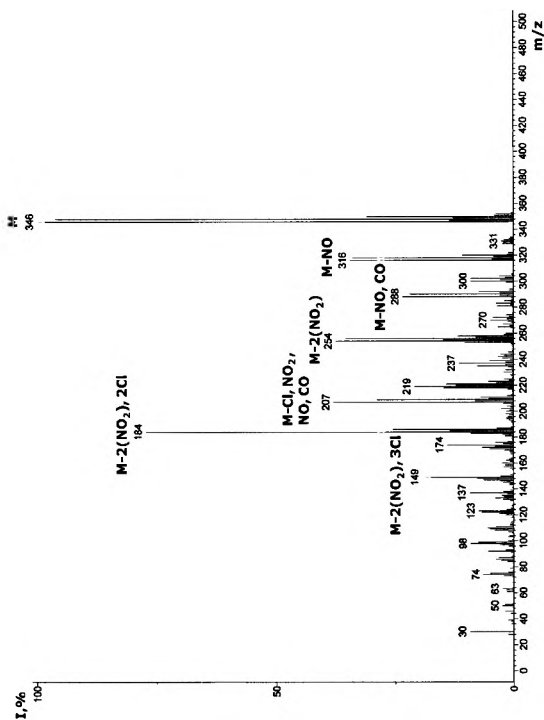


Рис. Б.185. Масс-спектр динитротрихлорбензила ( $C_6H_2Cl_3(NO_2)_2$ , второй тип фрагментации)

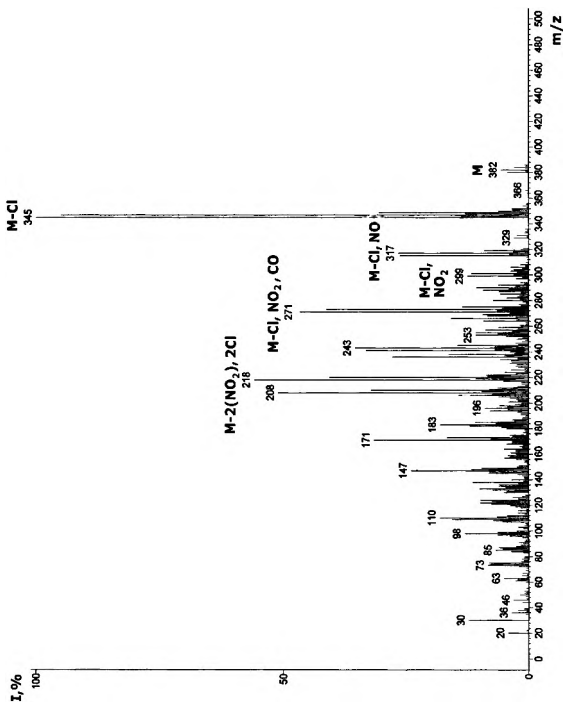


Рис. Б.186. Масс-спектр динитротетрахлорбифенила ( $C_{12}H_4Cl_4(NO_2)_2$ , первый тип фрагментации)

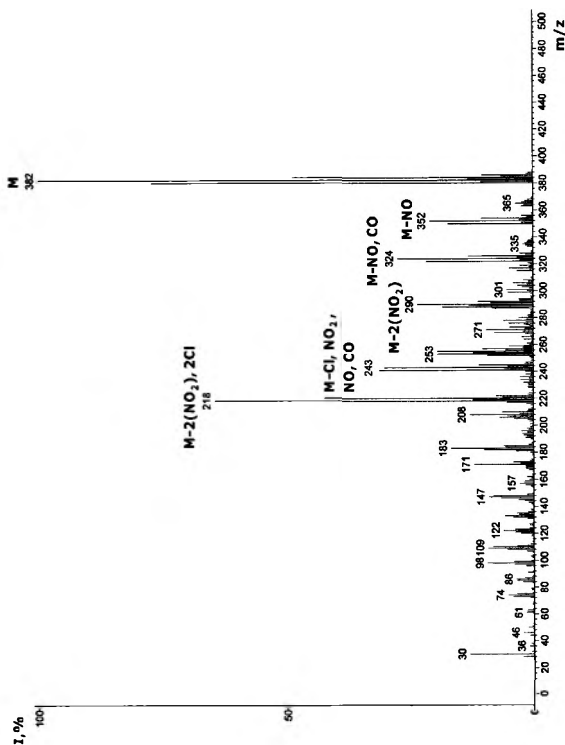


Рис. Б.187. Масс-спектр динитротетрахлорбифенила ( $C_{12}H_4Cl(NO_2)_2$ ), второй тип фрагментации)



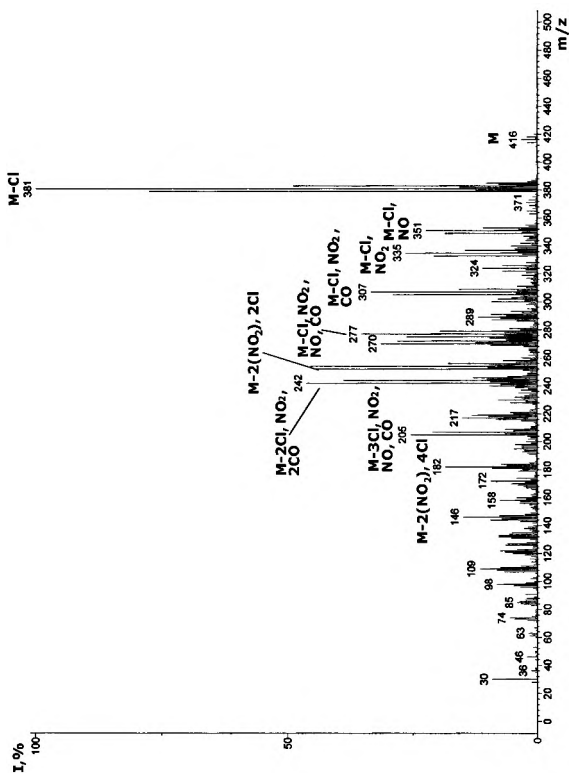


Рис. Б.188. Масс-спектр динитропентахлорбифенила ( $C_{12}H_9Cl_5N_2$ ), первый тип фрагментации).

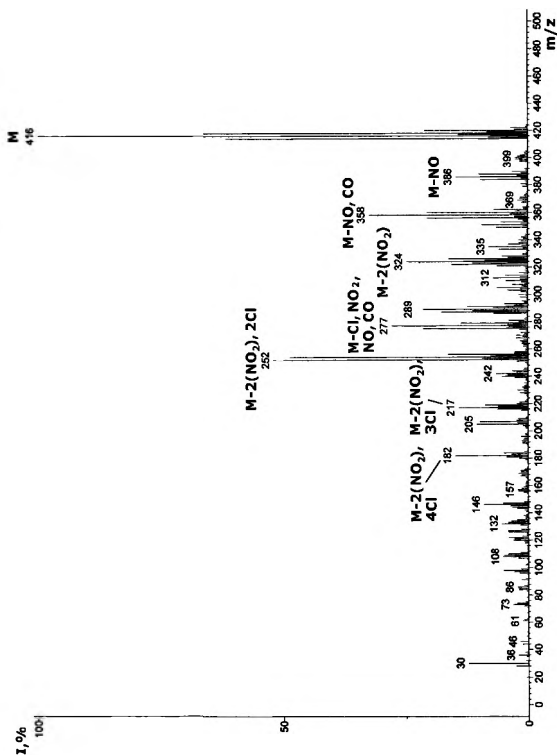
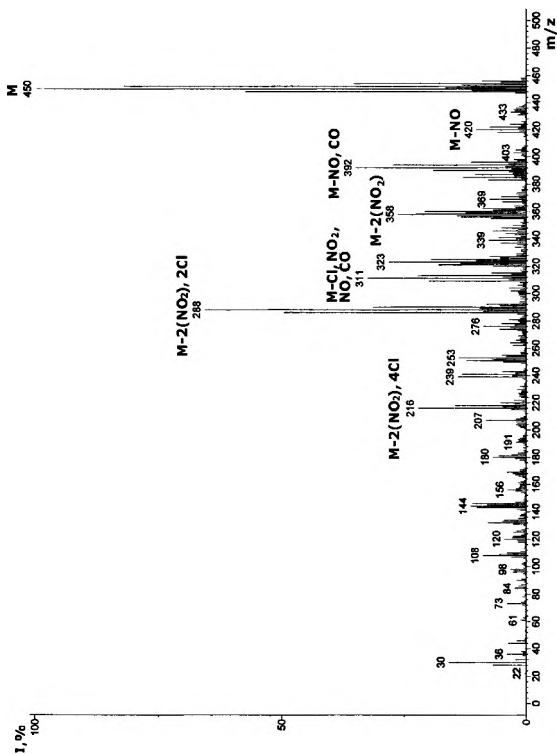


Рис. Б.189. Масс-спектр динитрохлорбензола ( $C_6H_3ClN_2O_4$ ), второй тип фрагментации

Рис. Б.190. Масс-спектр динитрогексахлорбифенила ( $C_{12}H_2Cl_6(NO_2)_2$ )

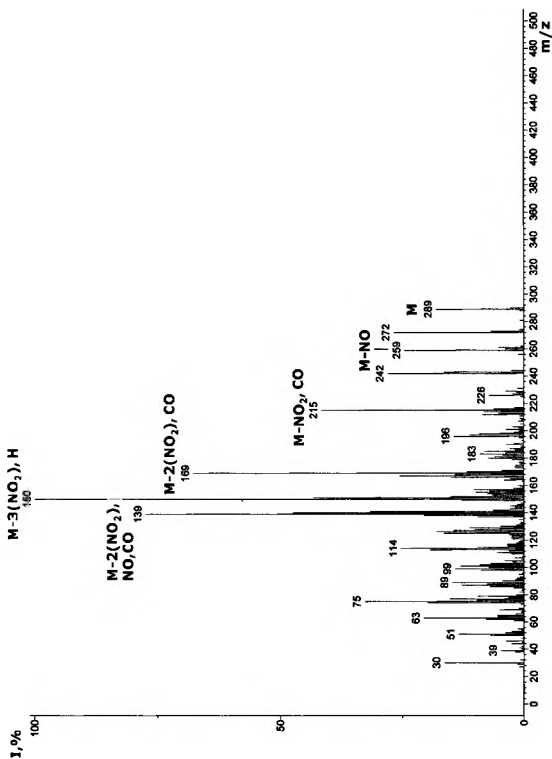
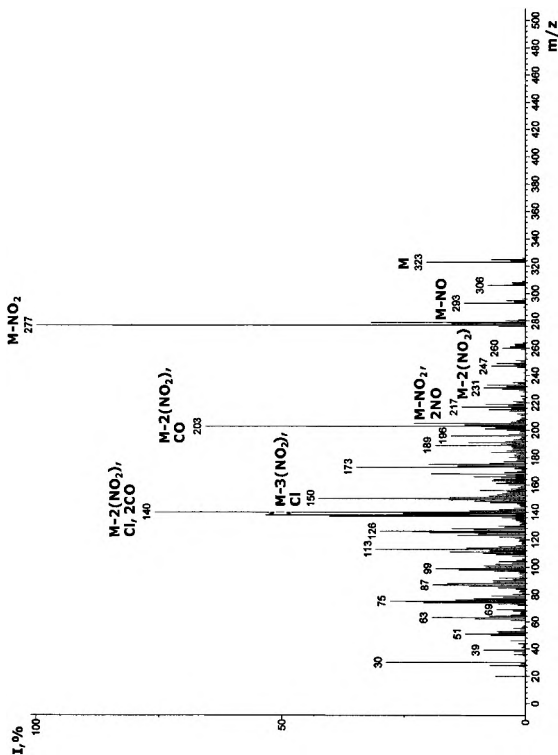


Рис. Б.191. Масс-спектр тринитрофенила ( $C_6H_2(NO_2)_3$ )

Рис. Б.192. Масс-спектр тринитрохлорбензила ( $C_6H_3Cl(NO_2)_3$ )

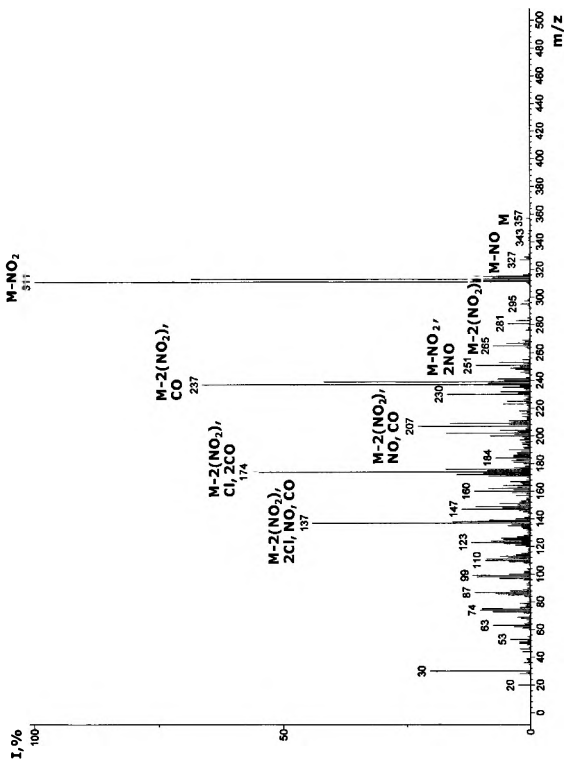


Рис. Б.193. Масс-спектр тринитродихлорбензила ( $C_{12}H_5Cl_2(NO_2)_3$ , первый тип фрагментации)

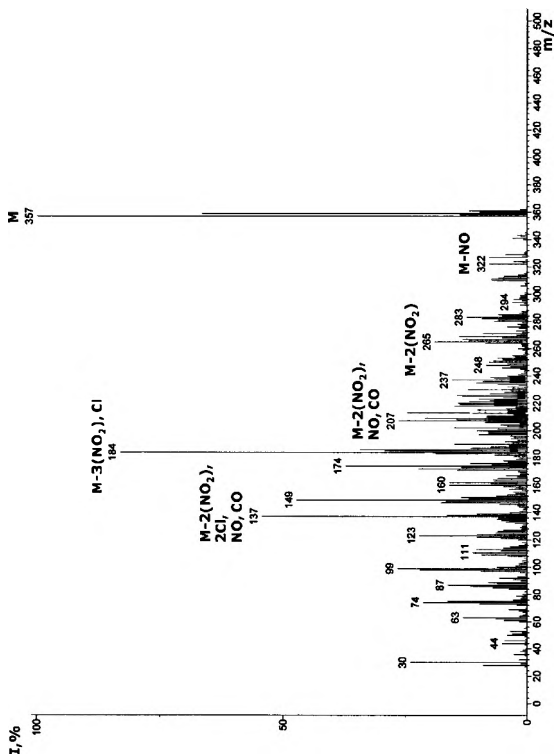


Рис. Б.194. Масс-спектр тринитрохлорбензила ( $C_6H_2Cl(NO_2)_3$ , второй тип фрагментации)

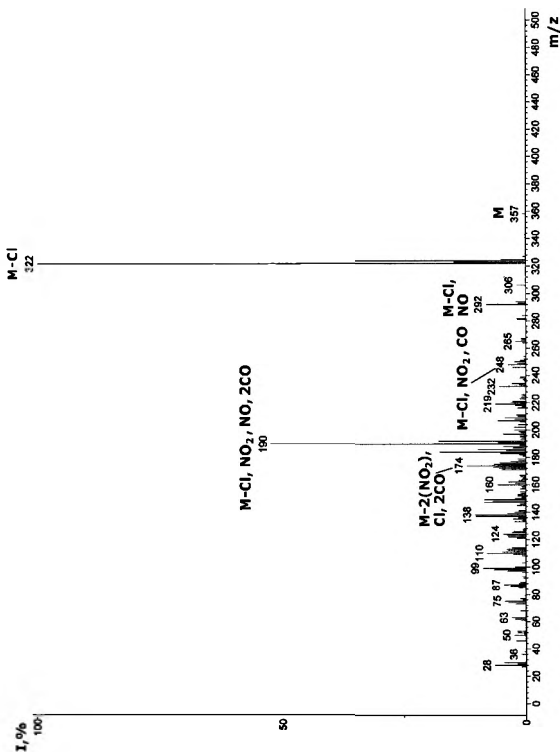


Рис. Б.195. Масс-спектр тринитродихлорбензила ( $C_6H_2Cl_2(NO_2)_3$ ), третий тип фрагментации)



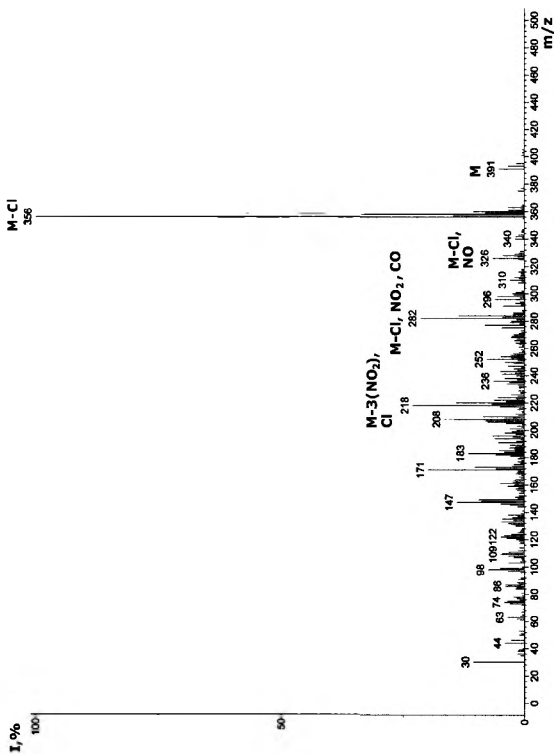


Рис. Б.196. Масс-спектр тринитротрихлорбензила ( $C_6H_2Cl_3(NO_2)_3$ , первый тип фрагментации)

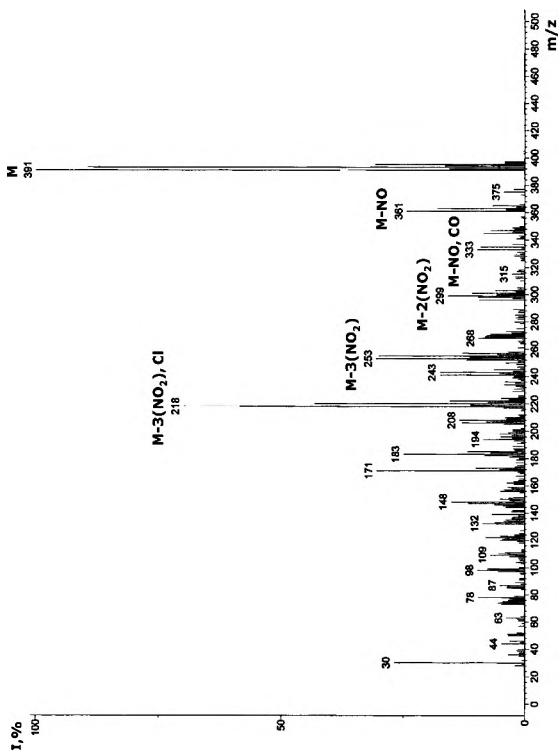


Рис. Б.197. Масс-спектр тринитротрихлорбензила ( $C_6H_2Cl_3(NO_2)_3$ ), второй тип фрагментации)

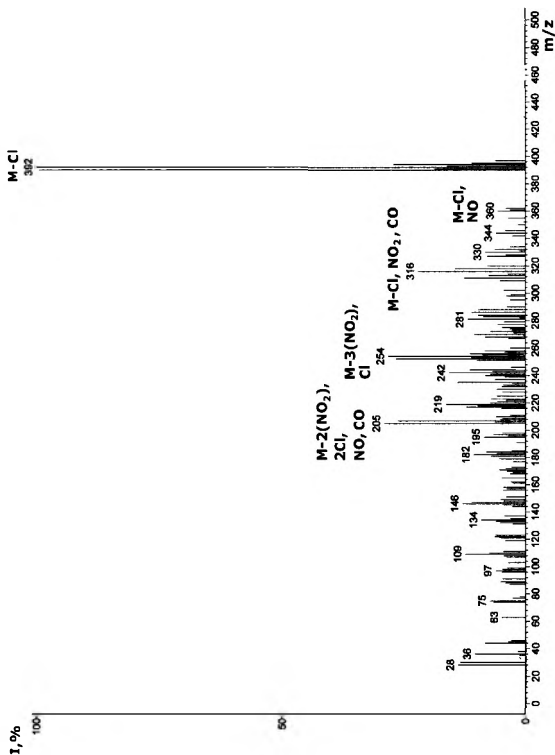


Рис. Б.198. Масс-спектр тринитротетрахлорбензила ( $C_6H_2Cl_4N_6O_{12}$ ), первый тип фрагментации)

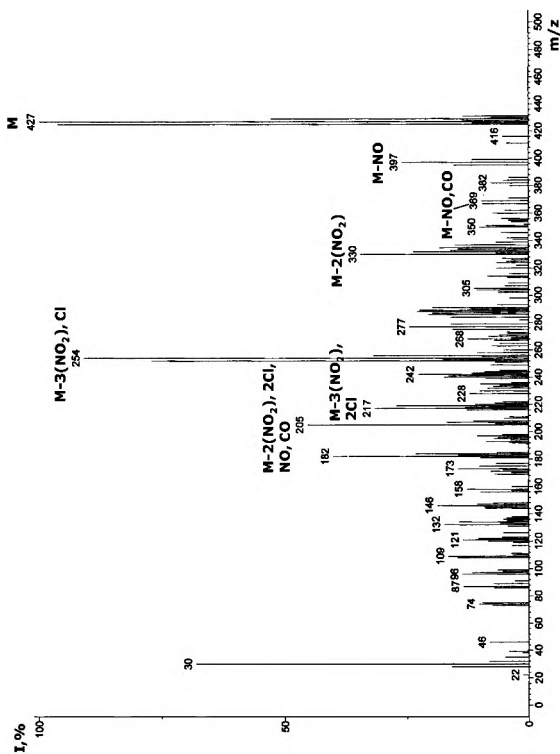
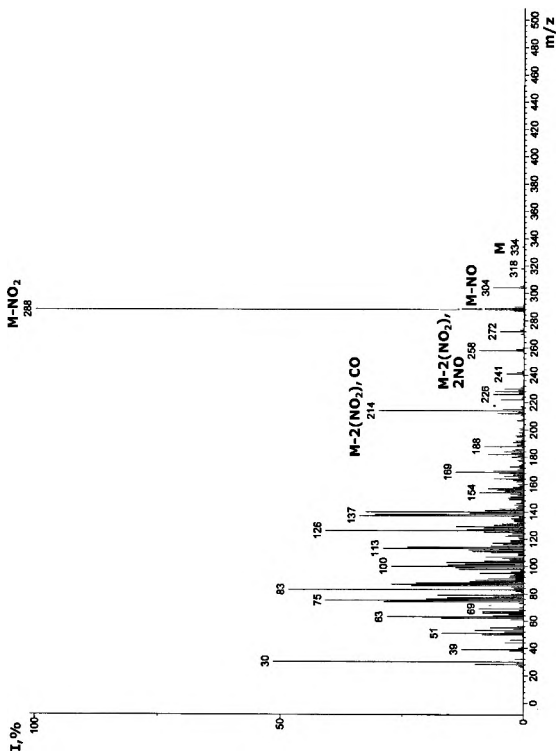


Рис. Б.199. Масс-спектр тринитротетрахлорбиенила ( $C_{12}H_3Cl_4(NO_2)_3$ , второй тип фрагментации)

Рис. Б.200. Масс-спектр тетранитробифенила ( $C_{12}H_6(NO_2)_4$ , первый тип фрагментации)

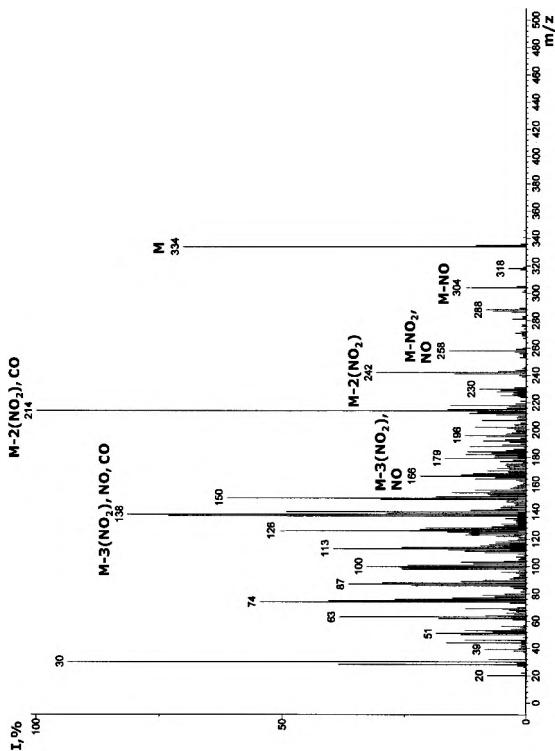


Рис. Б.201. Масс-спектр тетранитробифенила ( $C_{12}H_6(NO_2)_4$ , второй тип фрагментации)

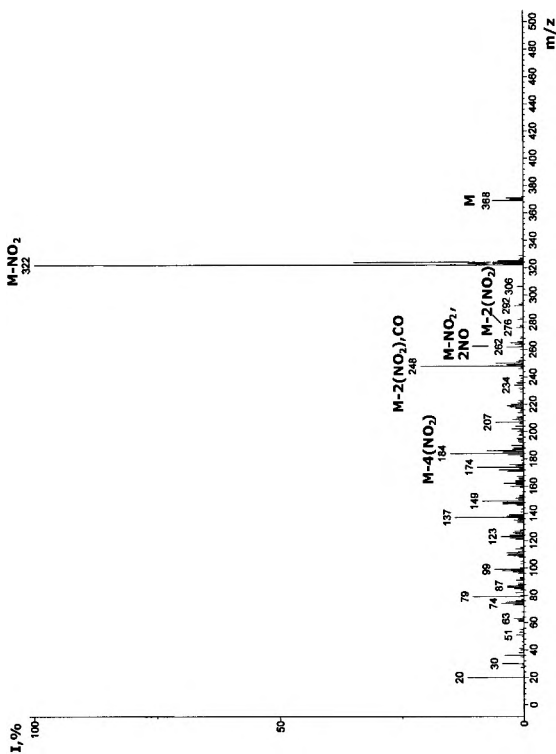


Рис. Б.202. Масс-спектр тетранитрохлорбензила ( $C_6H_2Cl(NO_2)_4$ , первый тип фрагментации)

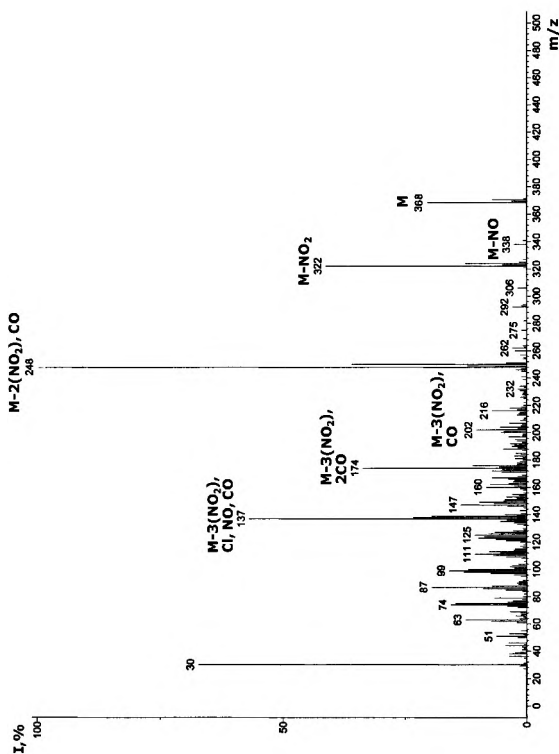
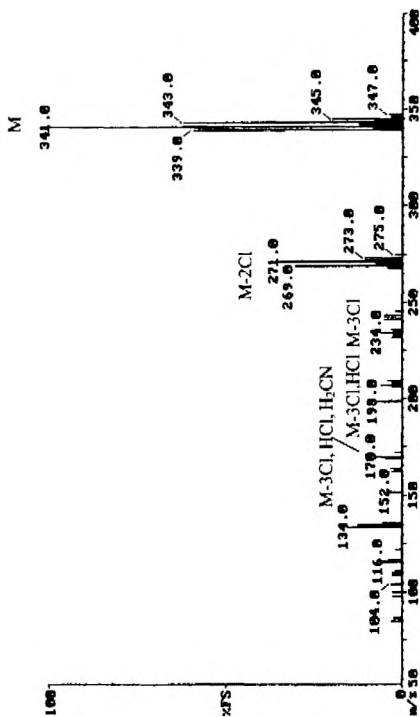


Рис. Б.203. Масс-спектр тетранитрохлорбензила ( $C_6H_3Cl(NO_2)_4$ , второй тип фрагментации)



Рис. Б.204. Масс-спектр аминопентафторбензила ( $C_6H_4ClNH_2$ )

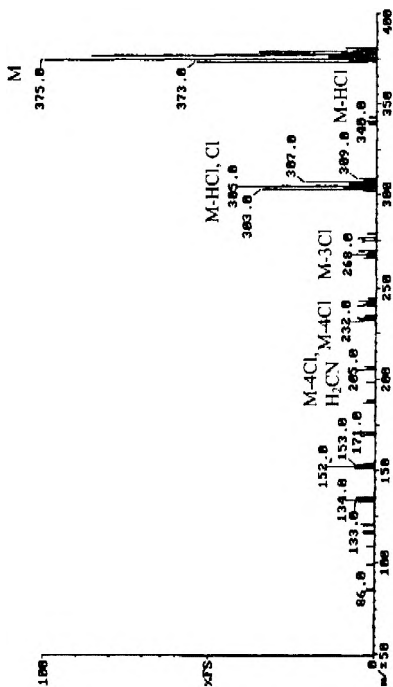


Рис. Б.205. Масс-спектр аминогексахлорбифенила ( $C_{12}H_3Cl_6NH_2$ )

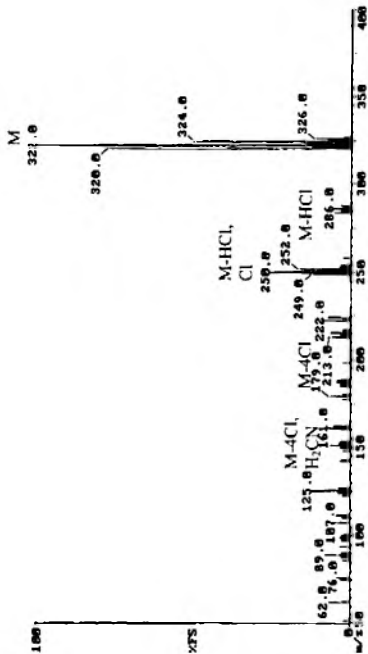


Рис. Б.206. Масс-спектр диаминотетрахлорбифенила ( $C_{12}H_4Cl_4(NH_2)_2$ )

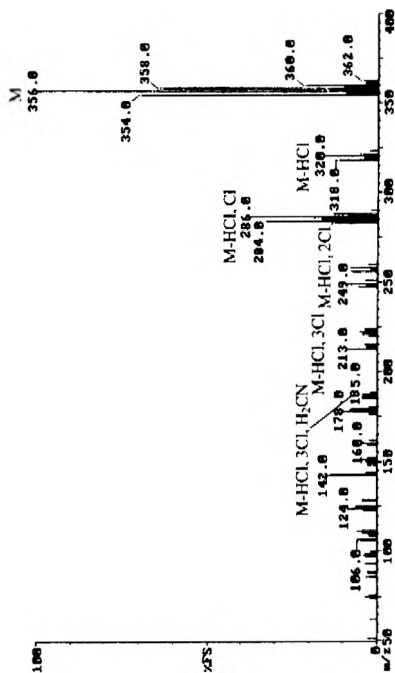
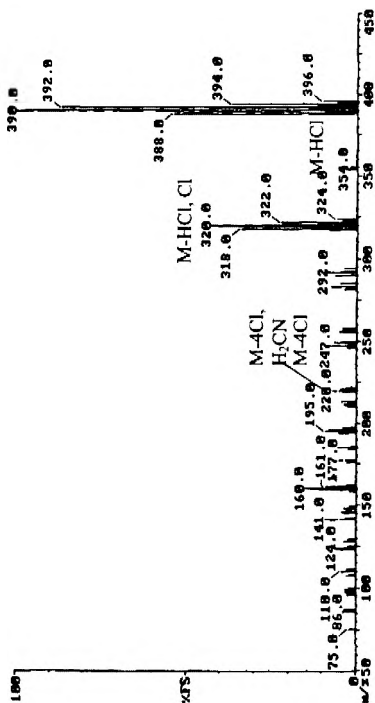


Рис. Б.207. Масс-спектр диаминпентахлорбифенила ( $C_{12}H_4Cl_5(NH_2)_2$ )

Рис. Б.208. Масс-спектр диаминогексахлорбифенила ( $C_{12}H_2Cl_6(NH_2)_2$ )

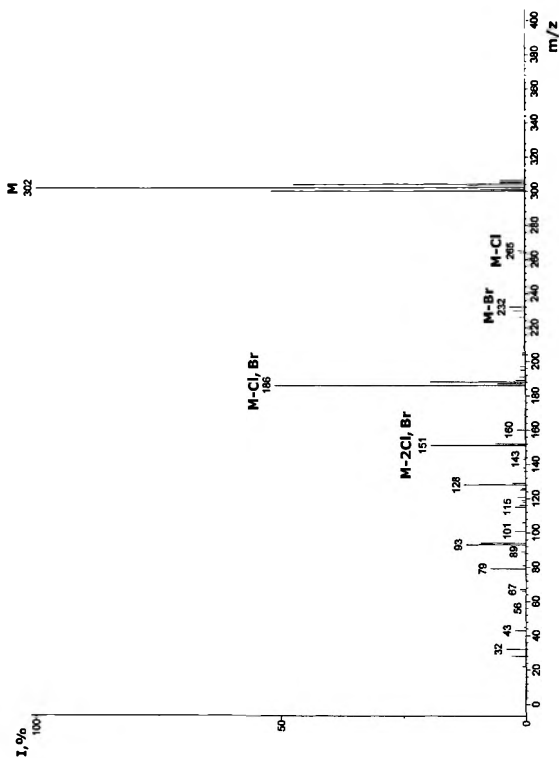


Рис. Б.209. Масс-спектр бромдихлорбензила ( $C_6H_4Cl_2Br$ )

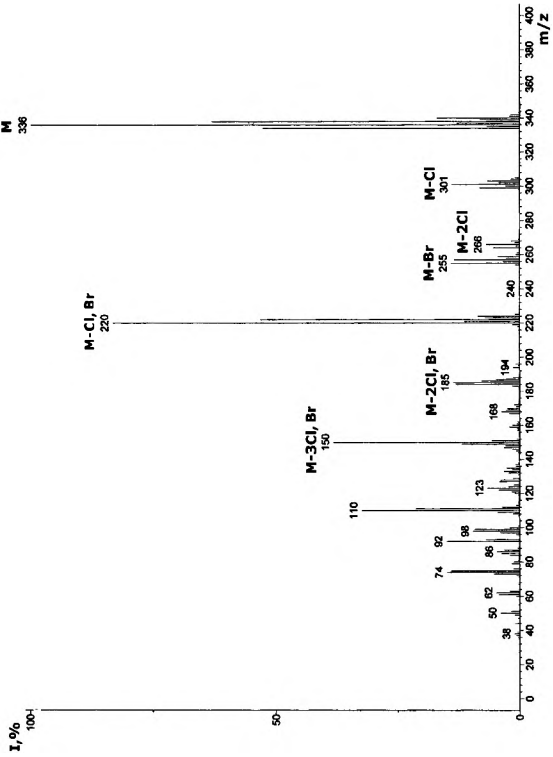


Рис. Б.210. Масс-спектр бромтрихлорбензила ( $C_6H_3BrCl_3$ )

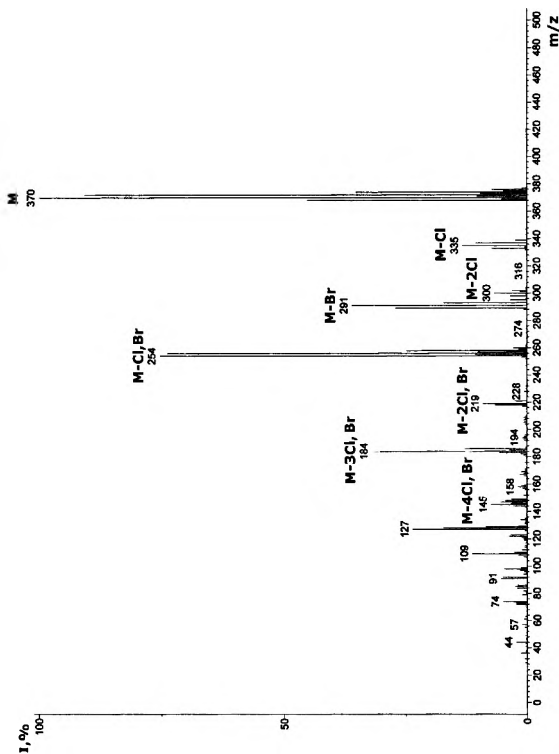
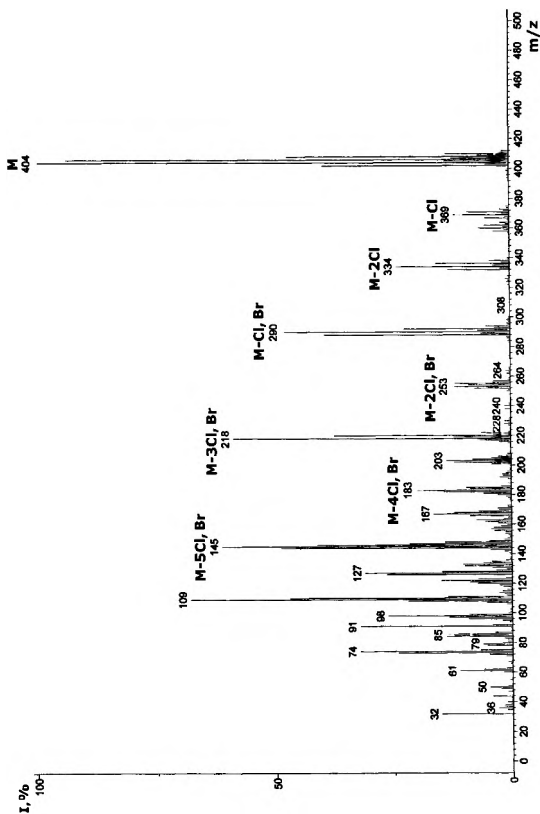


Рис. Б.211. Масс-спектр бромтетрахлорбифенила ( $C_{12}H_4Cl_4Br$ )



Рис. Б.212. Масс-спектр бромпентахлорбензила ( $C_6H_4BrF_5$ )

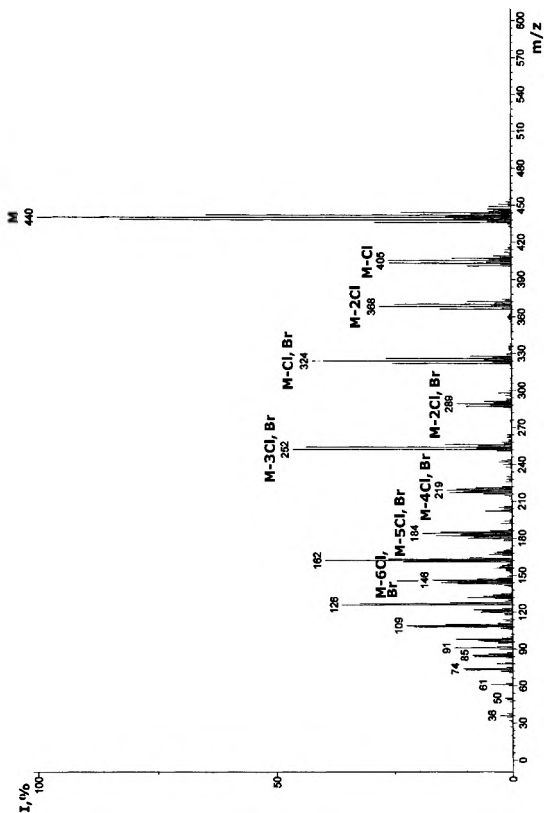
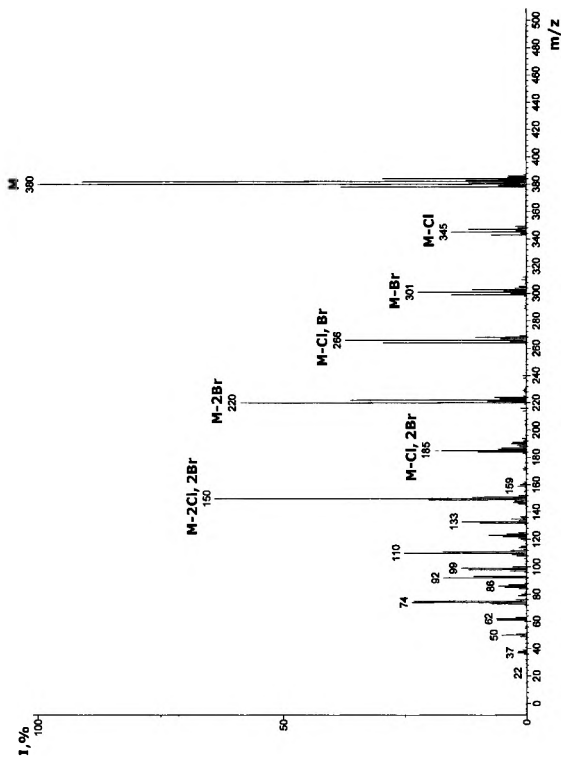


Рис. Б.213. Масс-спектр бромгексахлорбифенила ( $C_{12}H_3Cl_6Br$ )

Рис. Б.214. Масс-спектр дибромдихлорбензила ( $C_6H_2Cl_2Br_2$ )

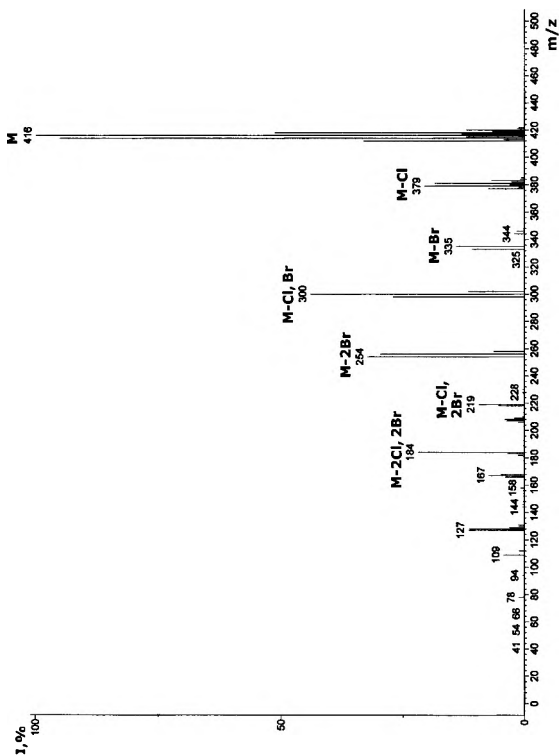
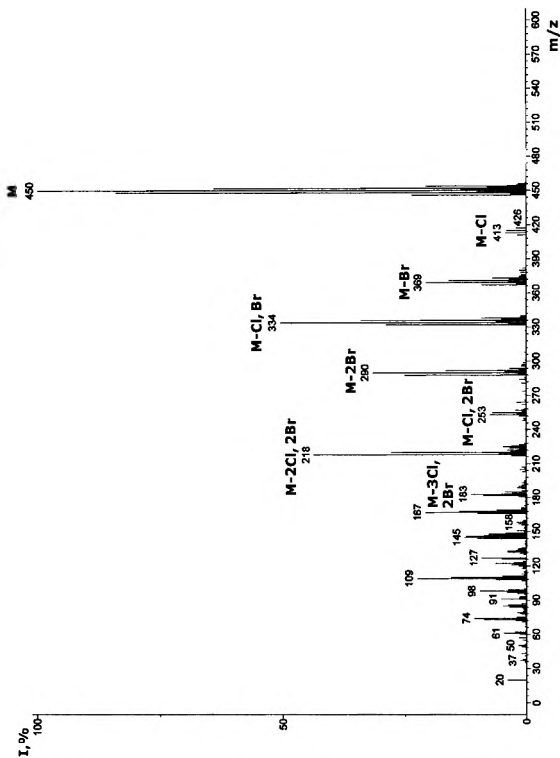


Рис. Б.215. Масс-спектр дибромтрихлорбифенила ( $C_{12}H_5Cl_3Br_2$ )

Рис. Б.216. Масс-спектр дибромтетрахлорбифенила ( $C_{12}H_4Cl_4Br_2$ )

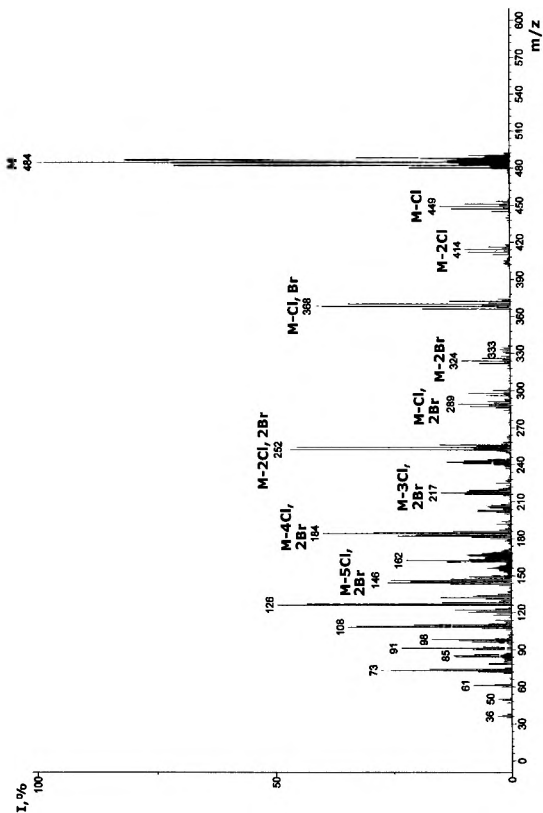
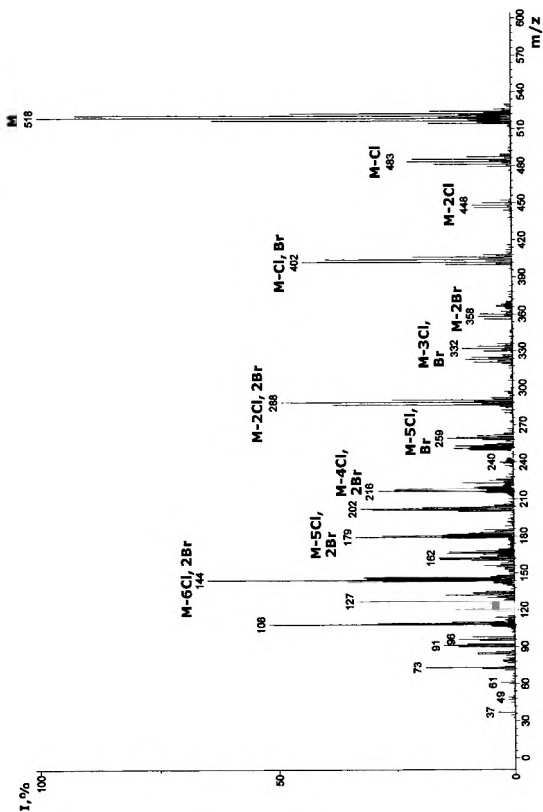


Рис. Б.217. Масс-спектр дибромпентахлорбифенила ( $C_{12}H_3Cl_3Br_2$ )

Рис. Б.218. Масс-спектр дибромгексахлорбифенила ( $C_{12}H_2Cl_6Br_2$ )

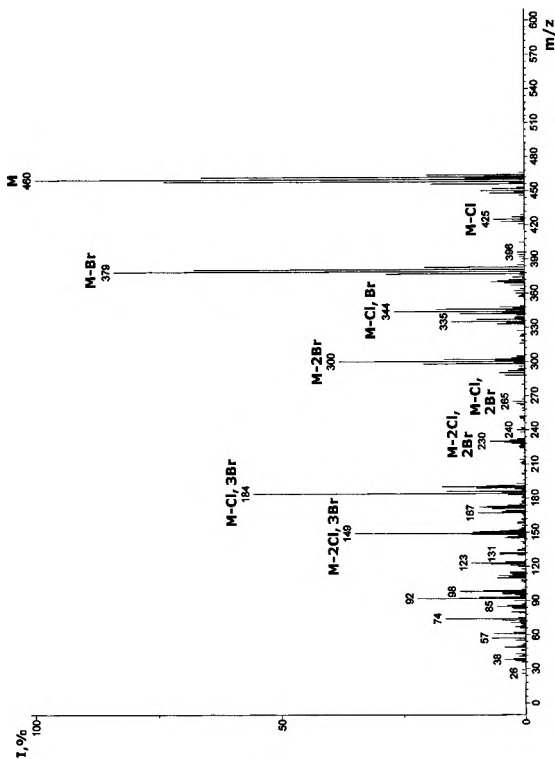
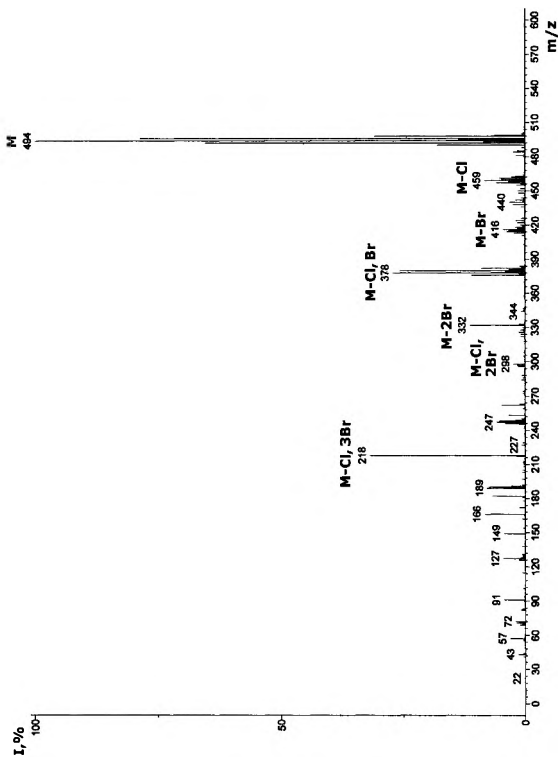


Рис. Б.219. Масс-спектр трибромдихлорбензила ( $C_{12}H_5Br_3$ )



Рис. Б.220. Масс-спектр трибромтрихлорбифенила ( $C_{12}H_4Cl_3Br_3$ )

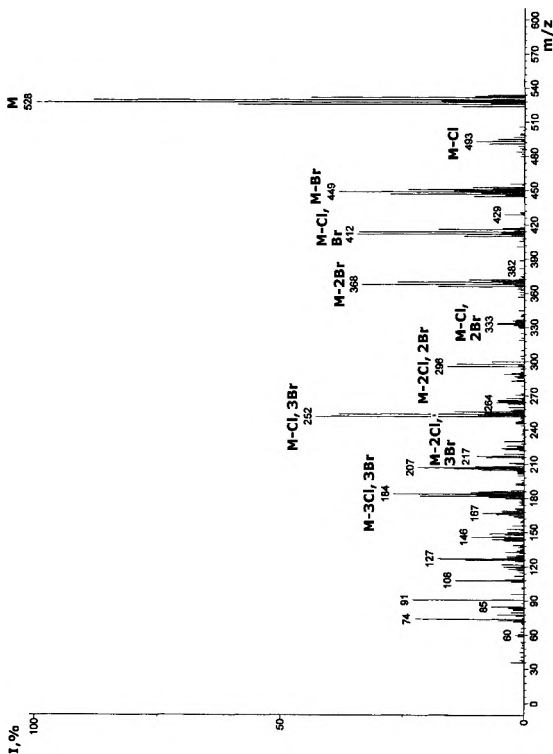
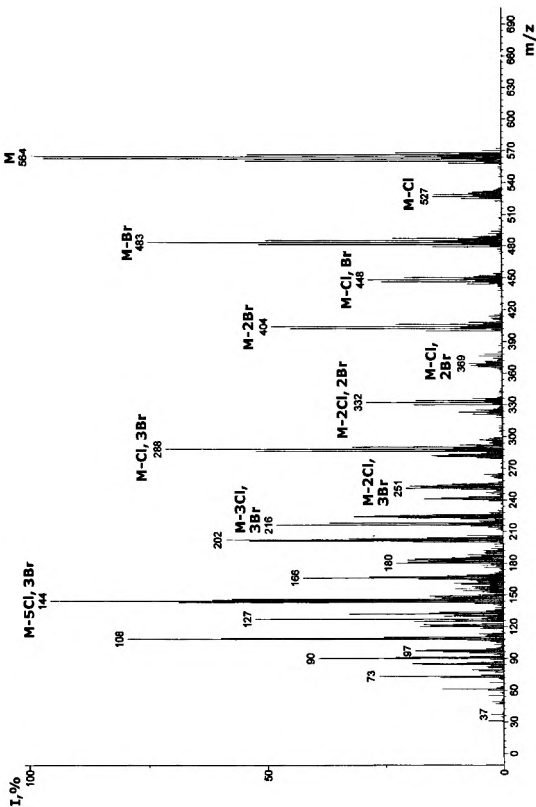


Рис. Б.221. Масс-спектр трибромтетрахлорбифенила ( $C_{12}H_3Cl_4Br_3$ )

Рис. Б.222. Масс-спектр трибромпентахлорбифенила ( $C_{12}H_{12}Cl_5Br_3$ )

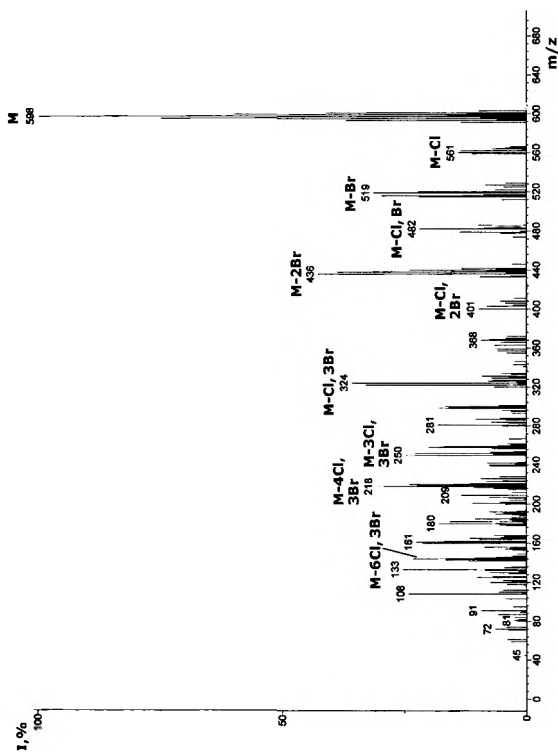
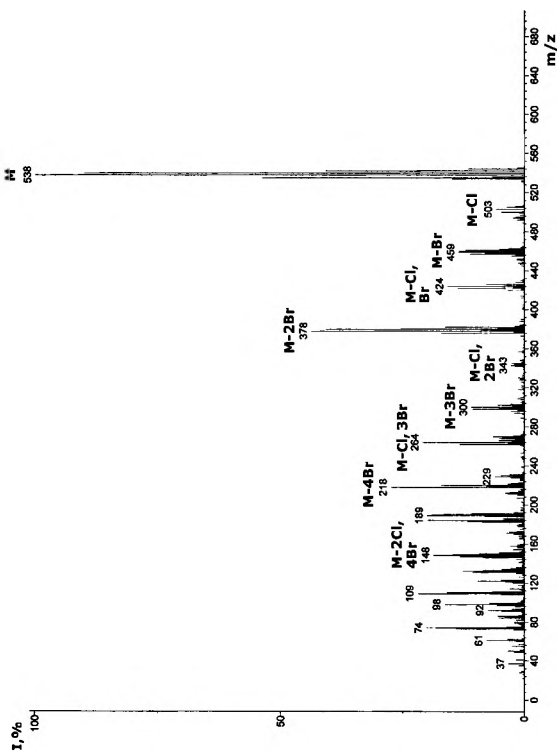


Рис. Б.223. Масс-спектр трибромгексахлорбифенила ( $C_{12}HCl_6Br_3$ )

Рис. Б.224. Масс-спектр тетрабромдихлорбифенила ( $C_{12}H_4Cl_2Br_4$ )

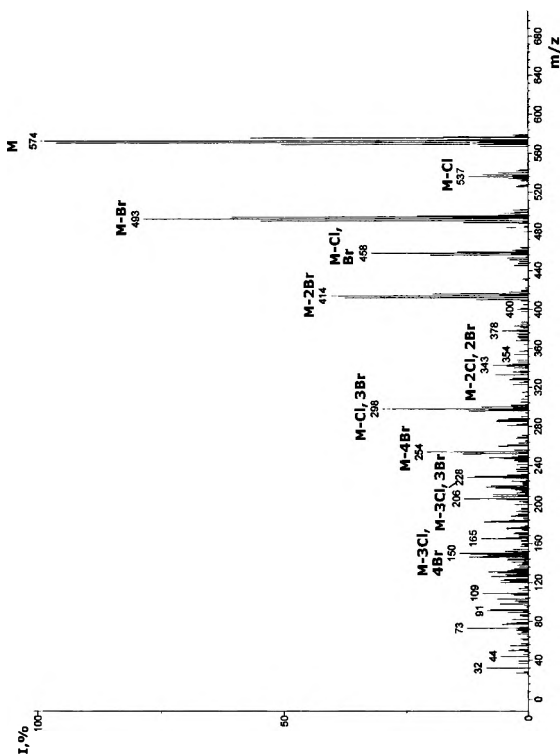
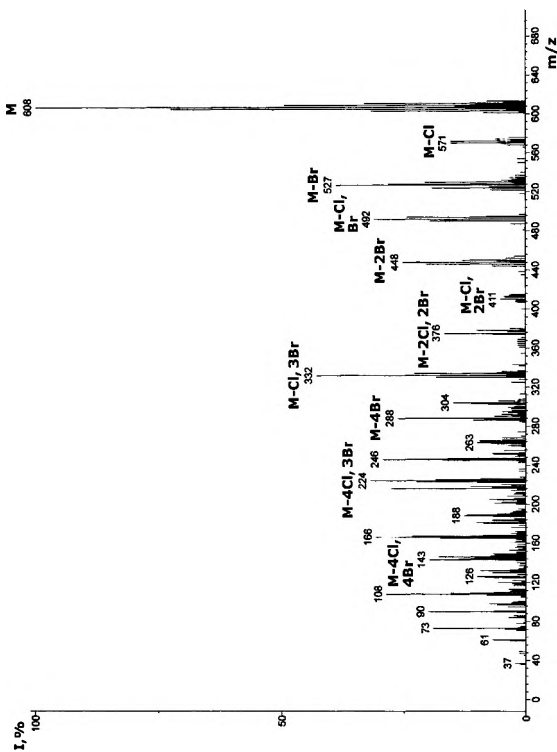


Рис. Б.225. Масс-спектр тетрабромтрихлорбензила ( $C_{12}H_3Cl_3Br_4$ )

Рис. Б.226. Масс-спектр тетрабромтетрахлорбифенила ( $C_{12}H_2Cl_4Br_4$ )

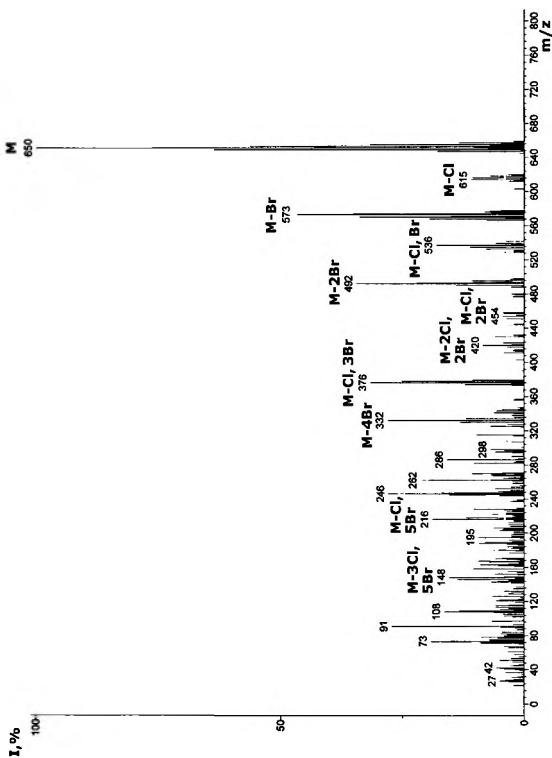
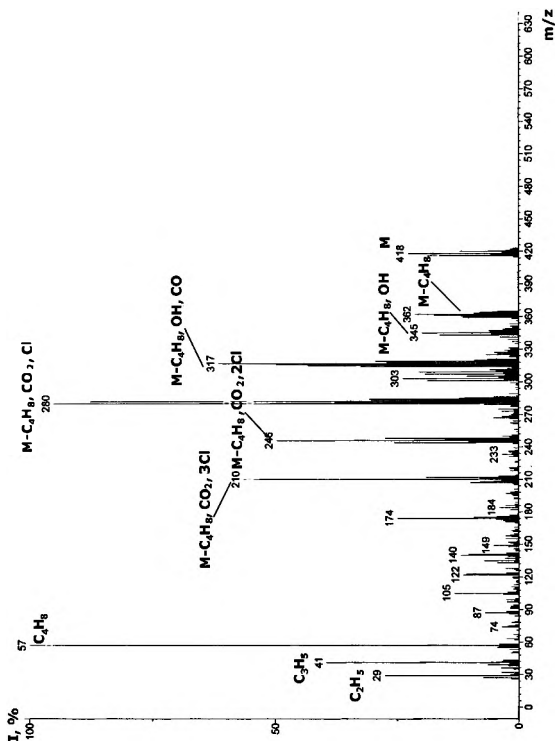


Рис. Б.227. Масс-спектр пентабромтрихлорбифенила ( $C_{12}H_2Cl_3Br_5$ )



Рис. Б.228. Масс-спектр соединения 20 ( $C_{12}H_5Cl_4 \cdot C_2H_2COOS \cdot H_9$ , схема 2.20)

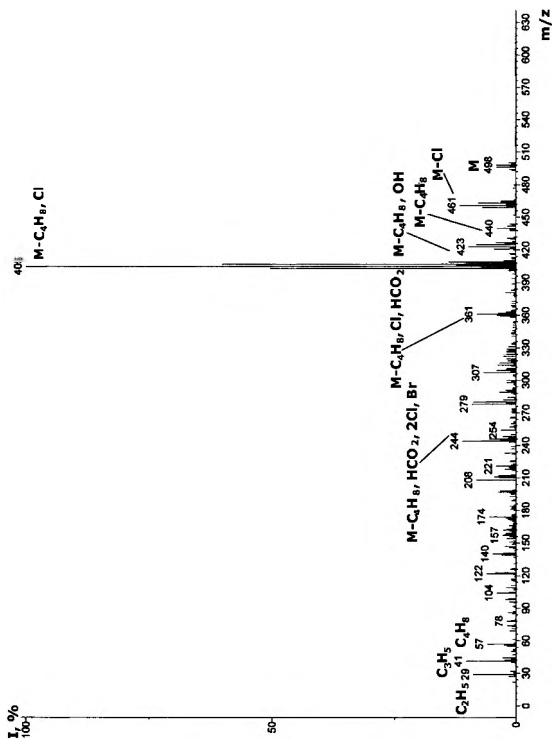
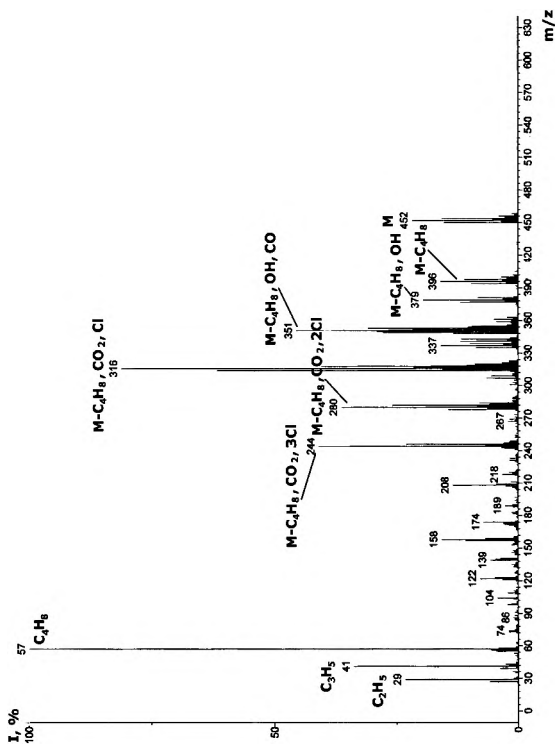


Рис. Б.229. Масс-спектр соединения 21 ( $C_{12}H_5Br-C_2H_5COOC_4H_9$ , схема 2.20)

Рис. Б.230. Масс-спектр соединения 22 ( $C_{12}H_4Cl_5C_2H_2SOOS, N_{4,9}$ , схема 2.20, первый тип фрагментации)

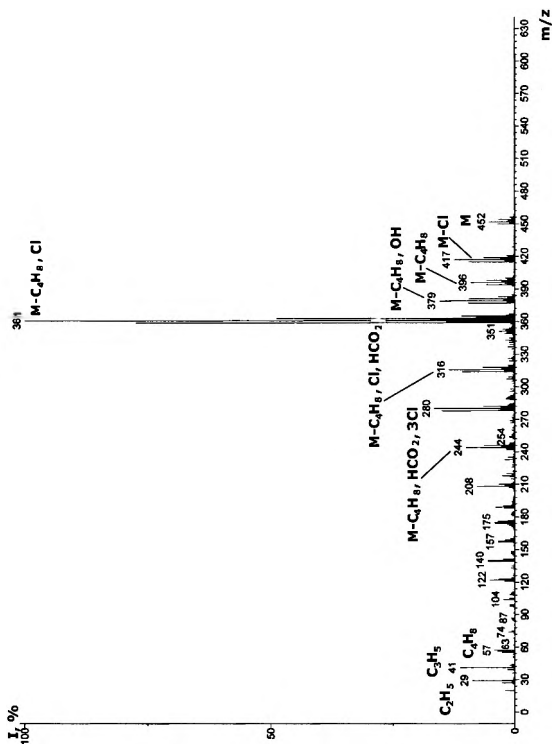
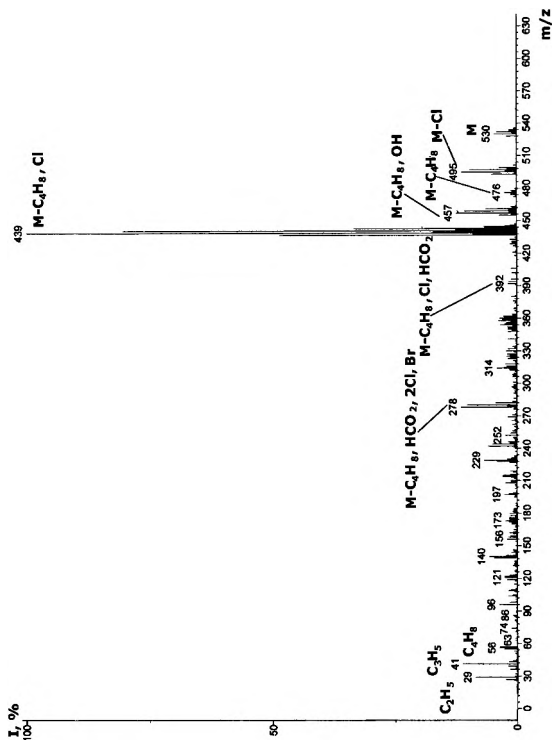


Рис. Б.231. Масс-спектр соединения 22 ( $C_{12}H_{11}Cl_5-C_2H_2COOS_4H_9$ , схема 2.19, второй тип фрагментации)

Рис. Б.232. Масс-спектр соединения 23 ( $C_{12}H_3ClBrC_2H_5COOCH_3$ , схема 2.19)

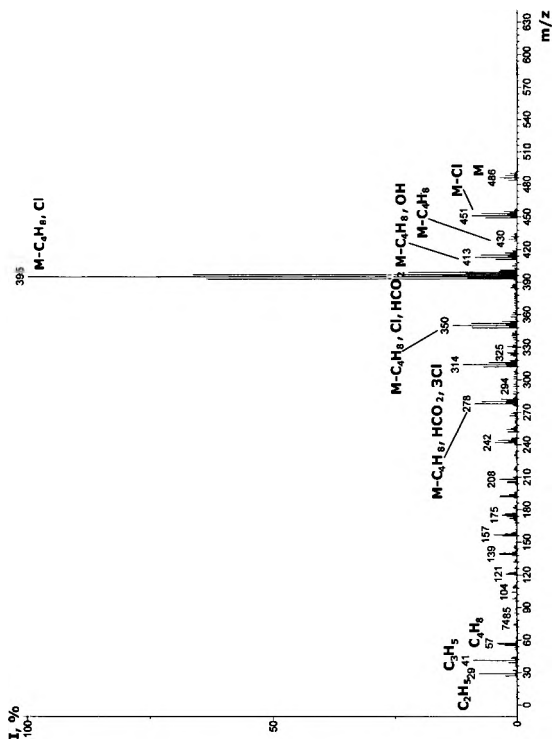


Рис. Б.233. Масс-спектр соединения 24 ( $C_{12}H_{13}Cl_6 \cdot C_2H_2COOS \cdot H_9$ , схема 2.19)

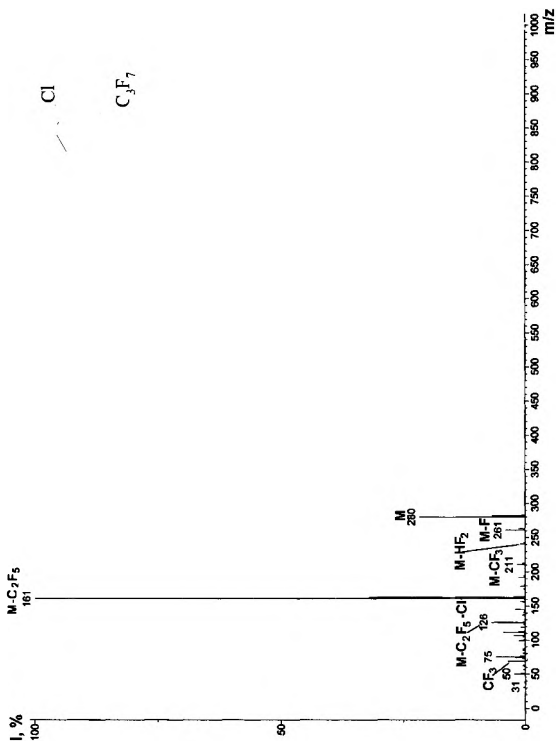


Рис. Б.234. Масс-спектр соединения 1 (схема 2.22)

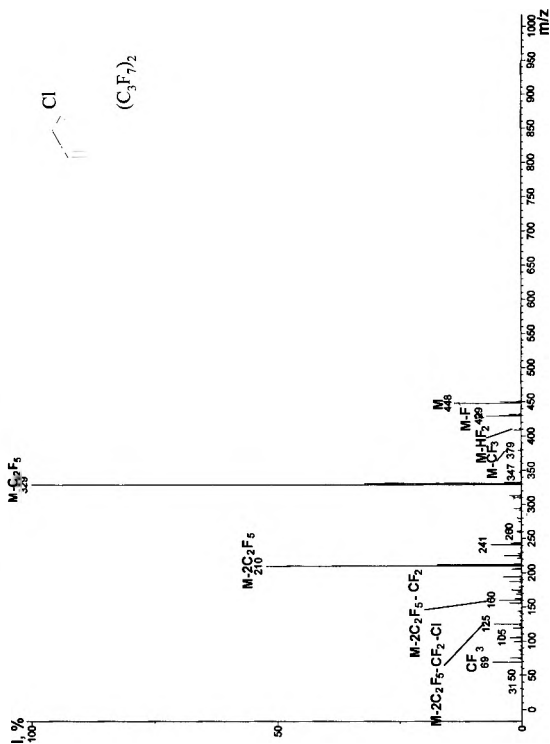


Рис. Б.235. Масс-спектр соединения 2 (схема 2.22)



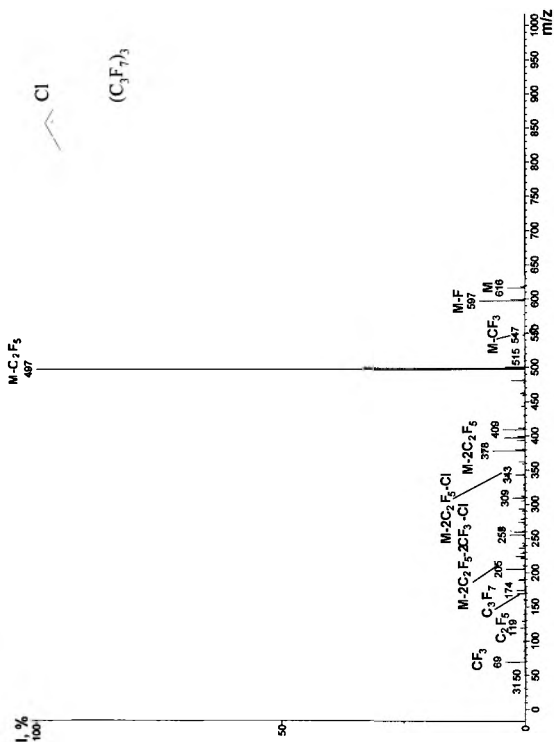


Рис. Б.236. Масс-спектр соединения 3 (схема 2.22)

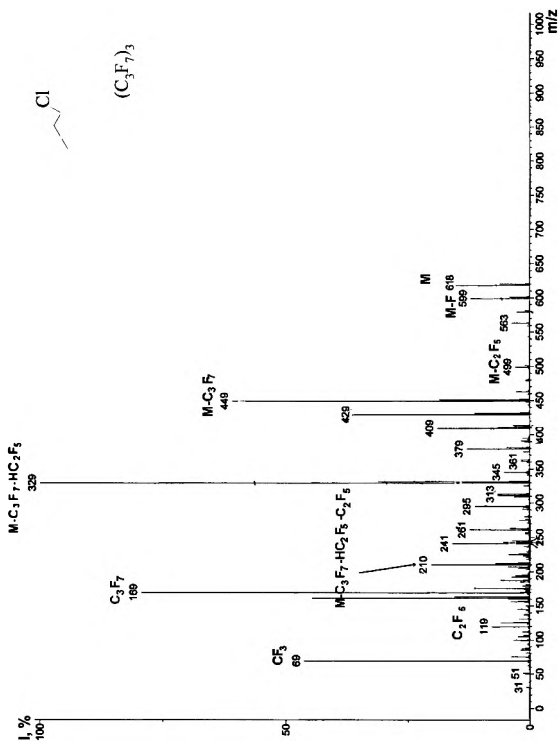


Рис. Б.237. Масс-спектр соединения 4 (схема 2.22)

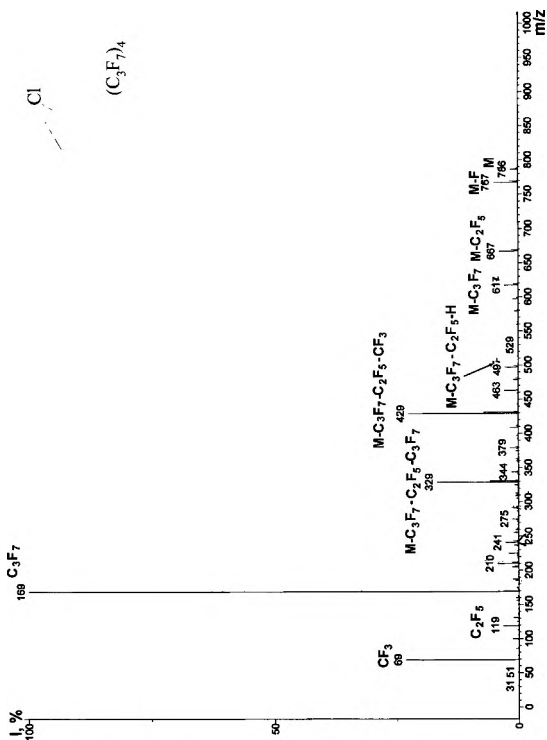


Рис. Б.238. Масс-спектр соединения 5 (схема 2.22)

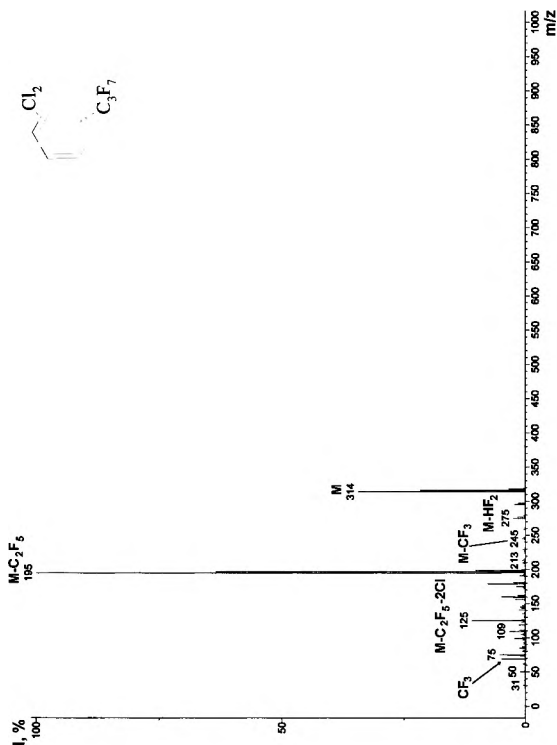


Рис. Б.239. Масс-спектр соединения 6 (схема 2.25)

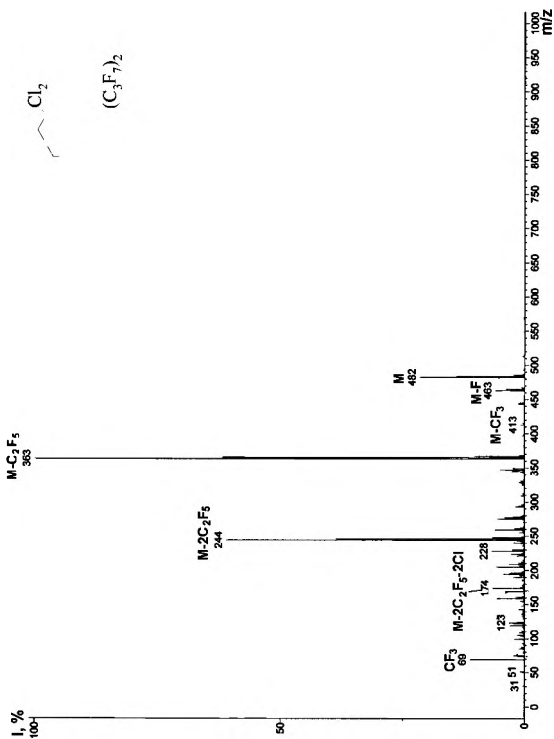


Рис. Б.240. Масс-спектр соединения 7 (схема 2.25)

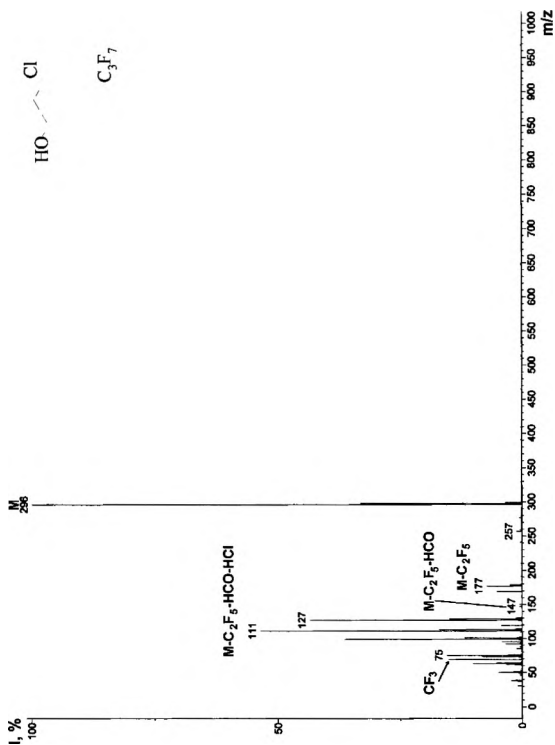


Рис. Б.241. Масс-спектр соединения 8 (схема 2.25)

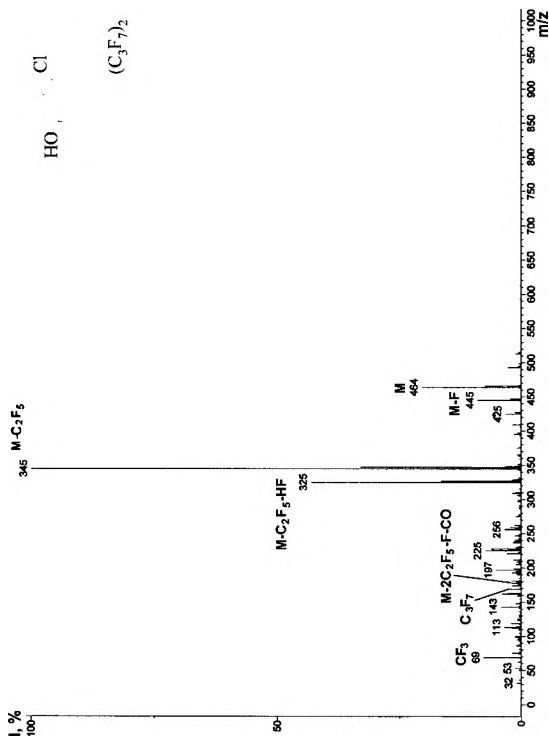


Рис. Б.242. Масс-спектр соединения 9 (схема 2.25)

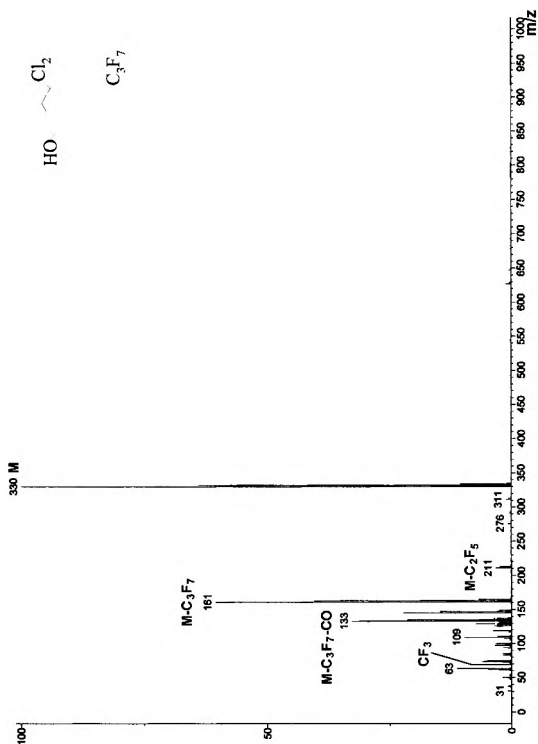


Рис. Б.243. Масс-спектр соединения 10 (схема 2.25)



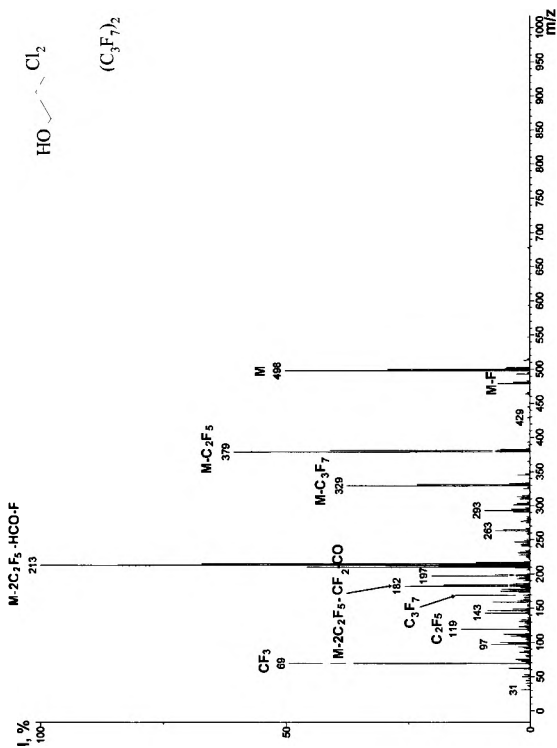


Рис. Б.244. Масс-спектр соединения 11 (схема 2.25)

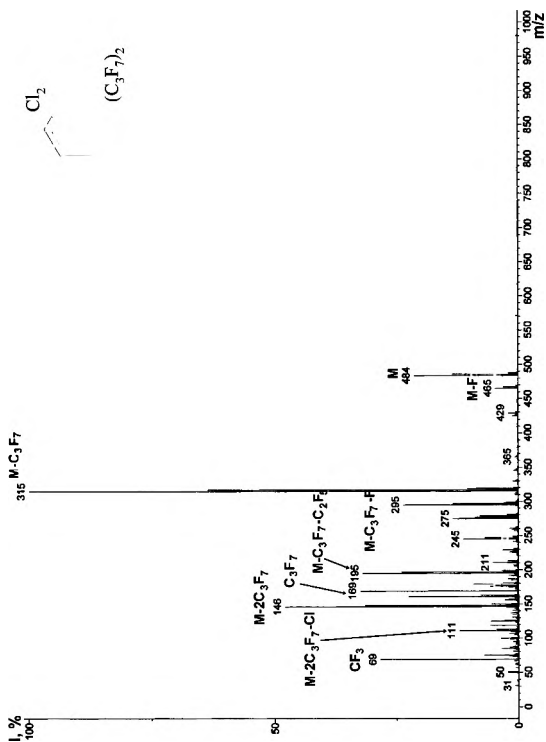


Рис. Б.245. Масс-спектр соединения 12 (схема 2.25)

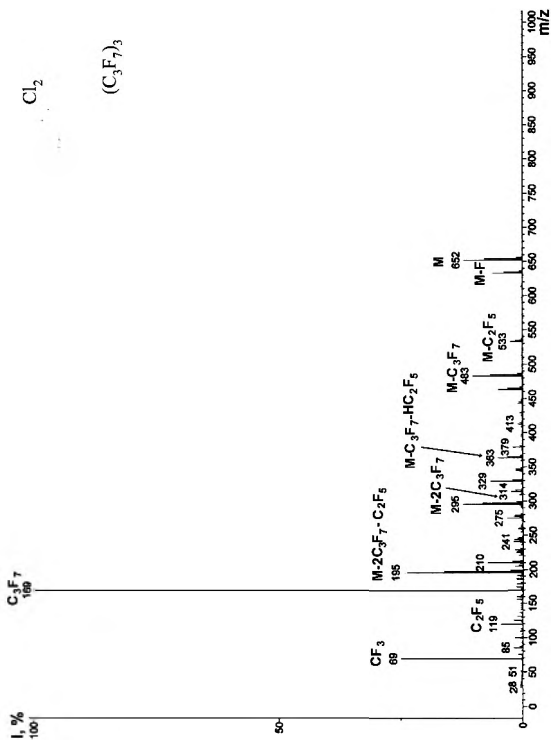


Рис. Б.246. Масс-спектр соединения 13 (схема 2.25)

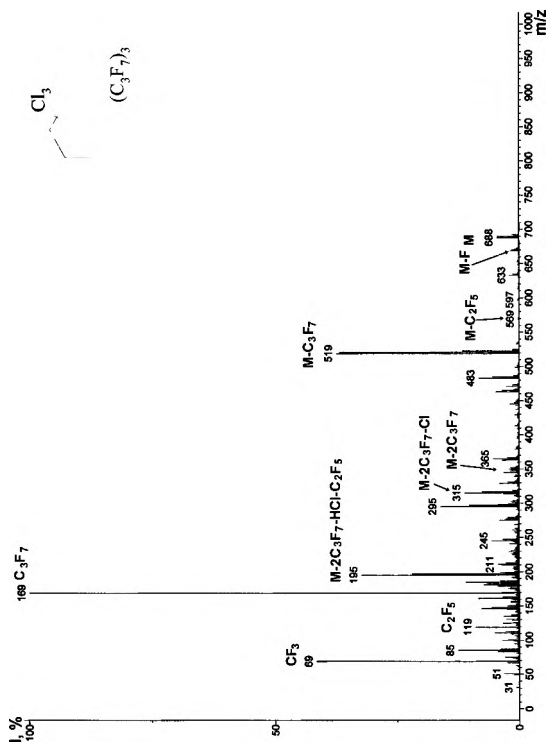


Рис. Б.247. Масс-спектр соединения 14 (схема 2.25)

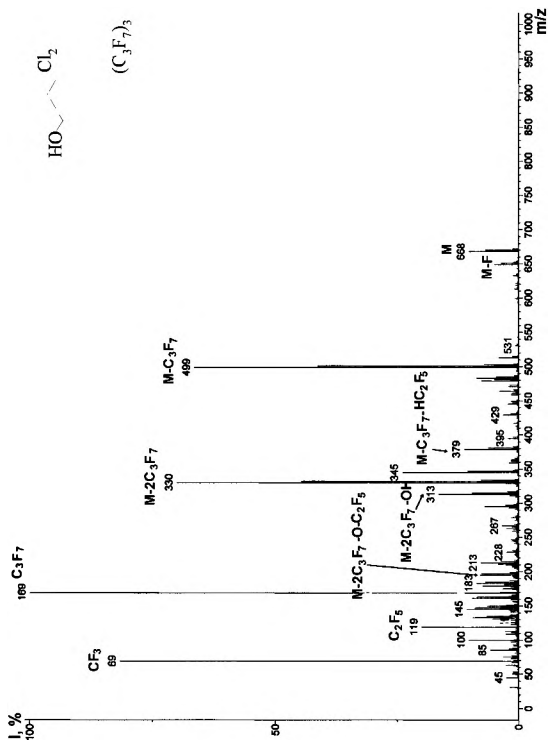


Рис. Б.248. Масс-спектр соединения 15 (схема 2.25)

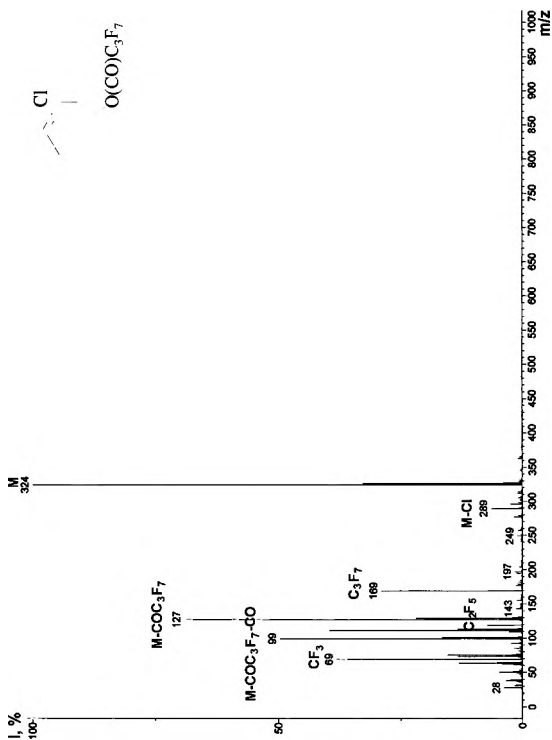


Рис. Б.249. Масс-спектр соединения 16 (схема 2.25)

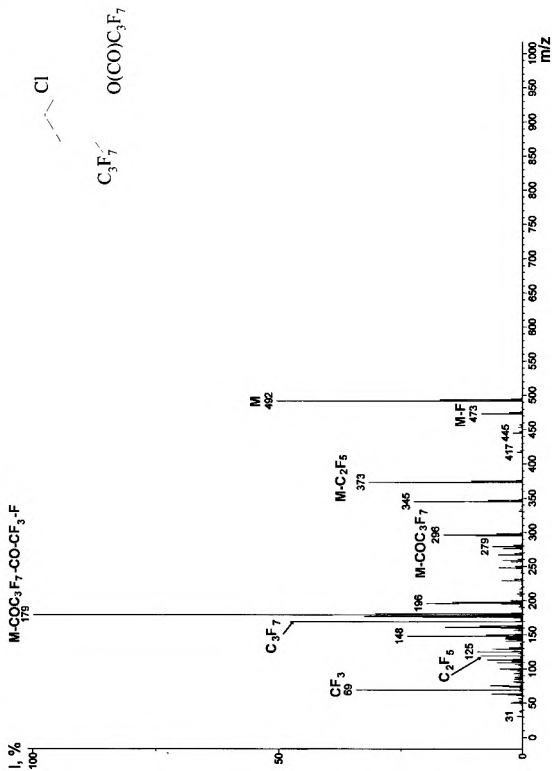


Рис. Б.250. Масс-спектр соединения 17 (схема 2.25)

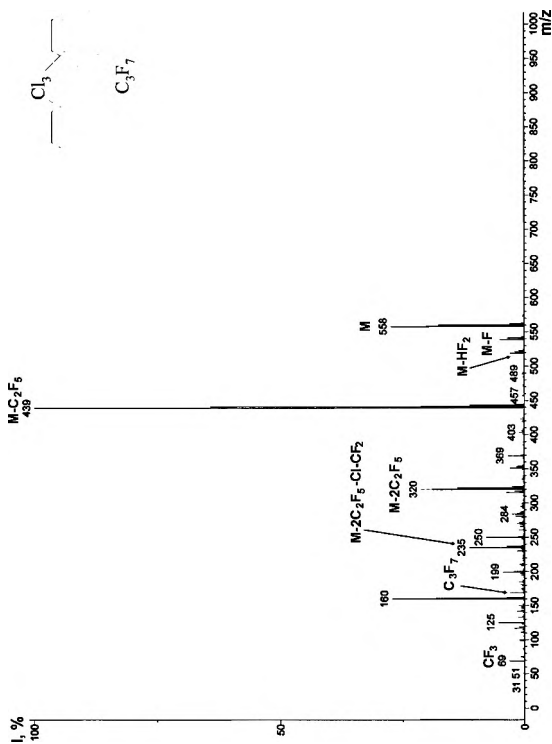


Рис. Б.251. Масс-спектр соединения 18 (схема 2.25)



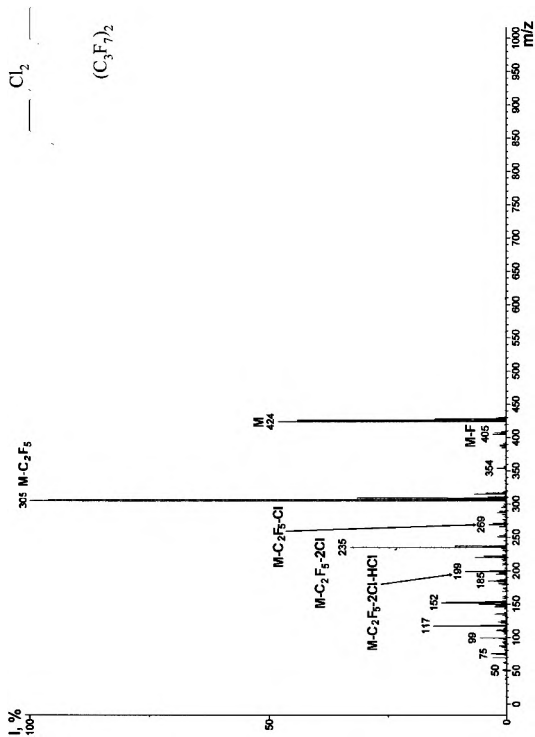


Рис. Б.252. Масс-спектр соединения 19 (схема 2.25)

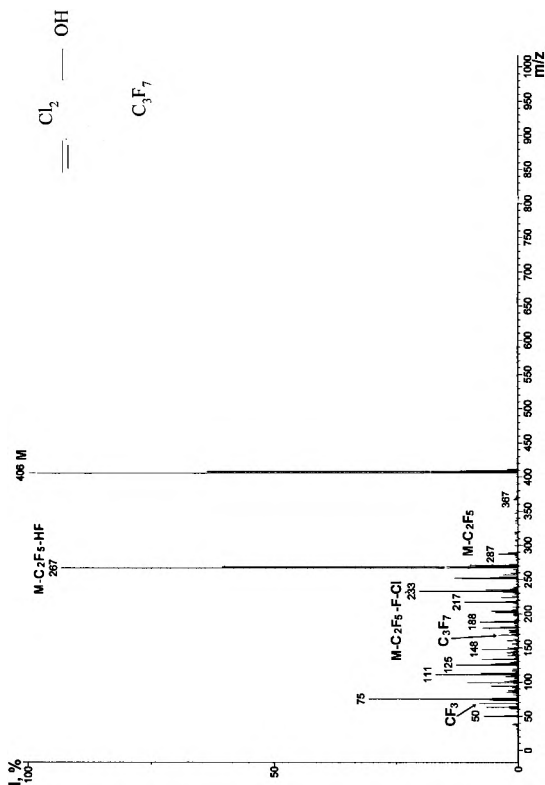


Рис. Б.253. Масс-спектр соединения 20 (схема 2.25)

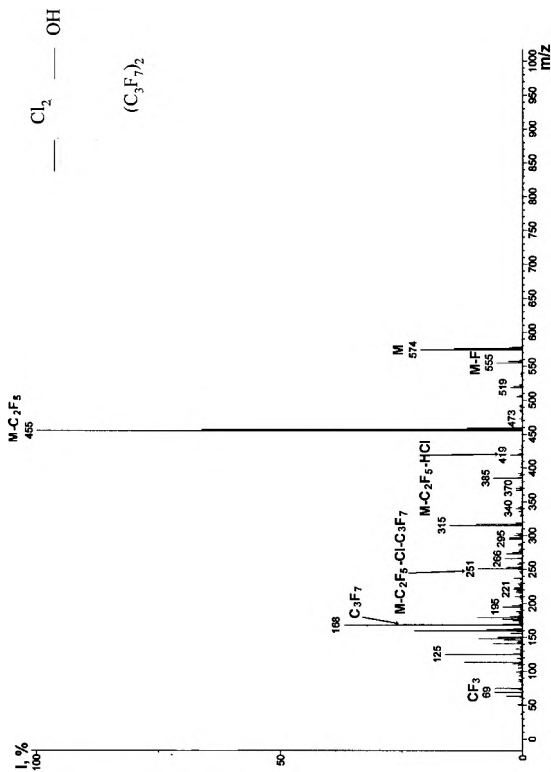


Рис. Б.254. Масс-спектр соединения 21 (схема 2.25)

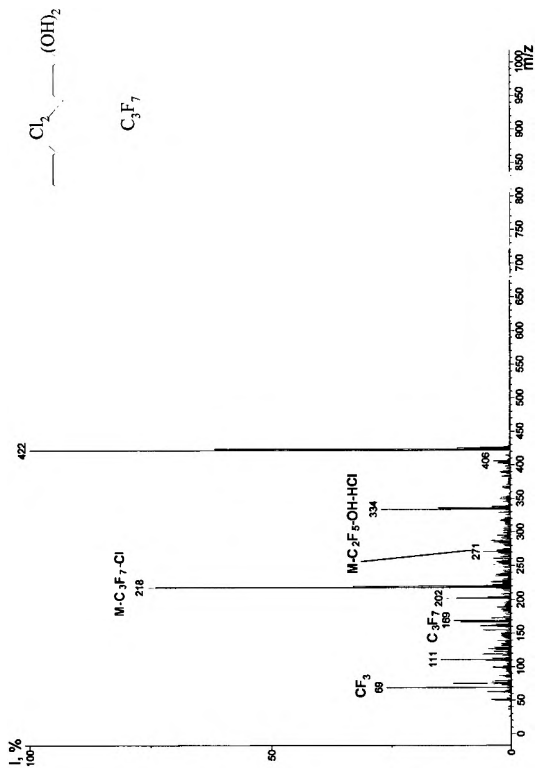


Рис. Б.255. Масс-спектр соединения 22 (схема 2.25)

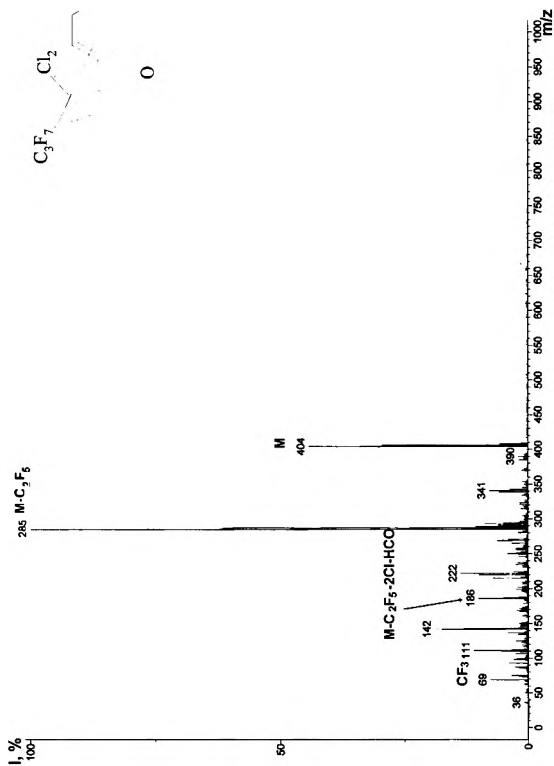


Рис. Б. 256. Масс-спектр соединения 24 (схема 2.25)



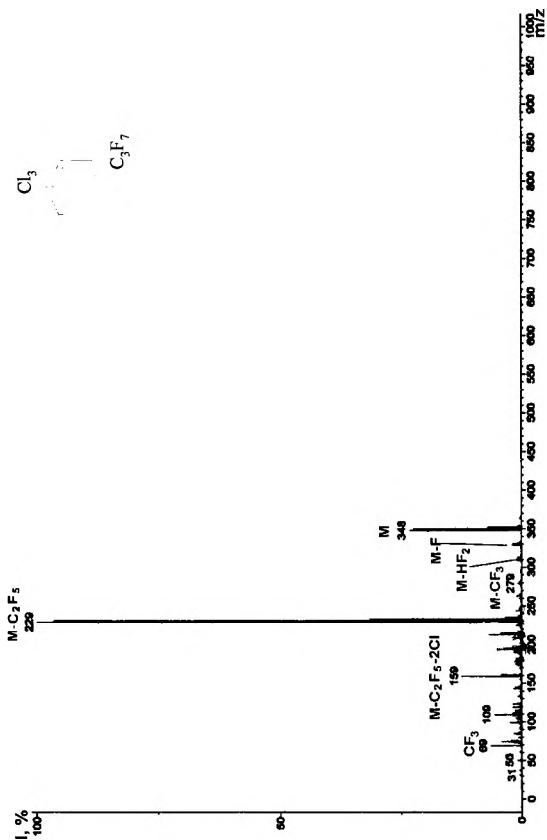


Рис. Б.258. Масс-спектр соединения 26 (схема 2.26)

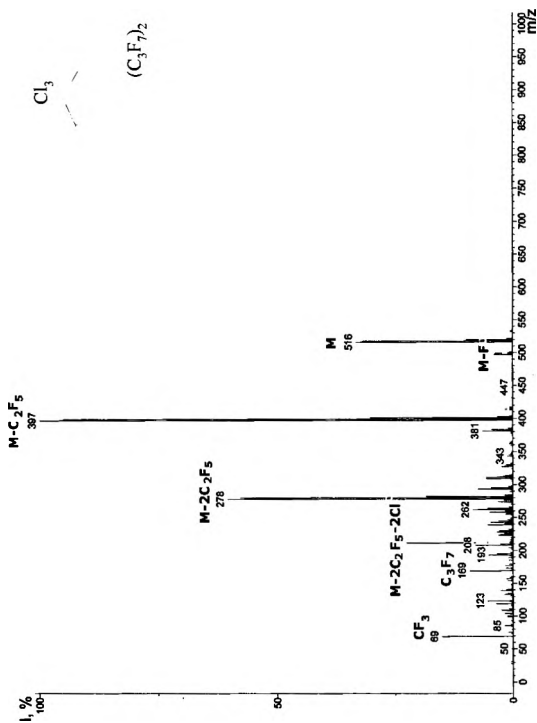


Рис. Б.259. Масс-спектр соединения 27 (схема 2.26)



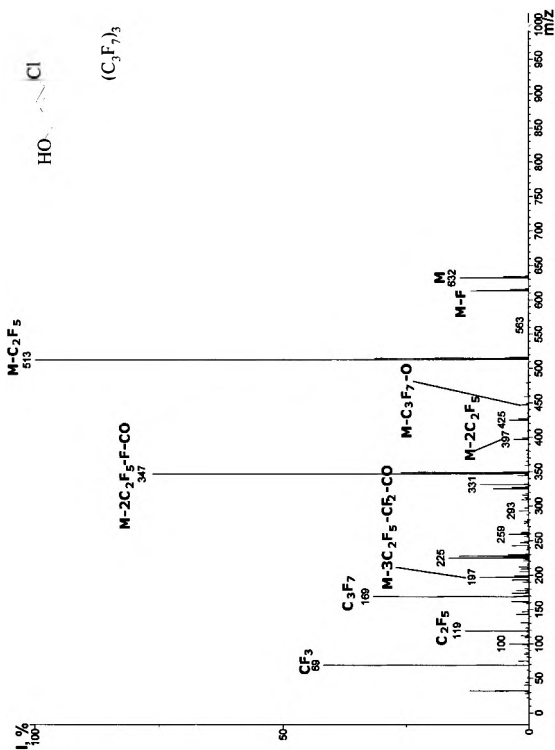


Рис. Б.260. Масс-спектр соединения 28 (схема 2.26)

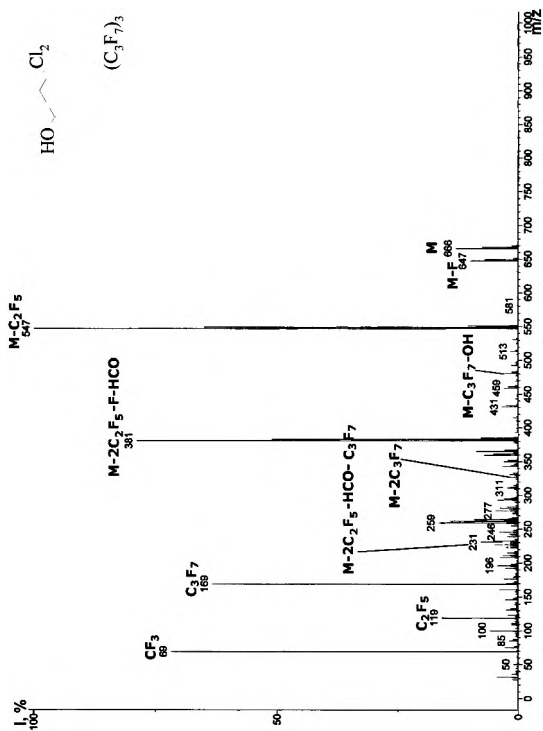


Рис. Б.261. Масс-спектр соединения 29 (схема 2.26)

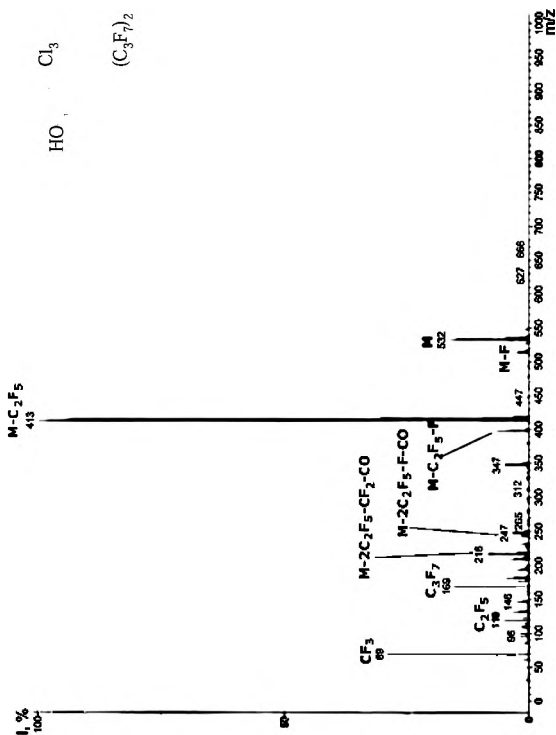


Рис. Б.262. Масс-спектр соединения 30 (схема 2.26)



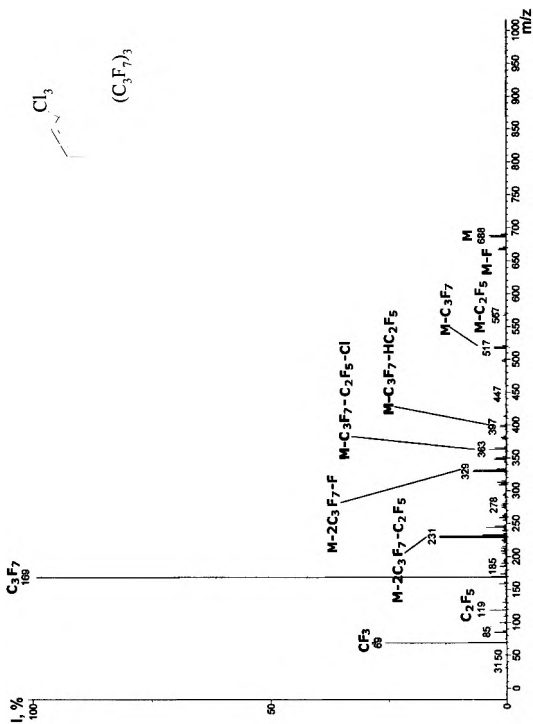


Рис. Б.264. Масс-спектр соединения 32 (схема 2.26)

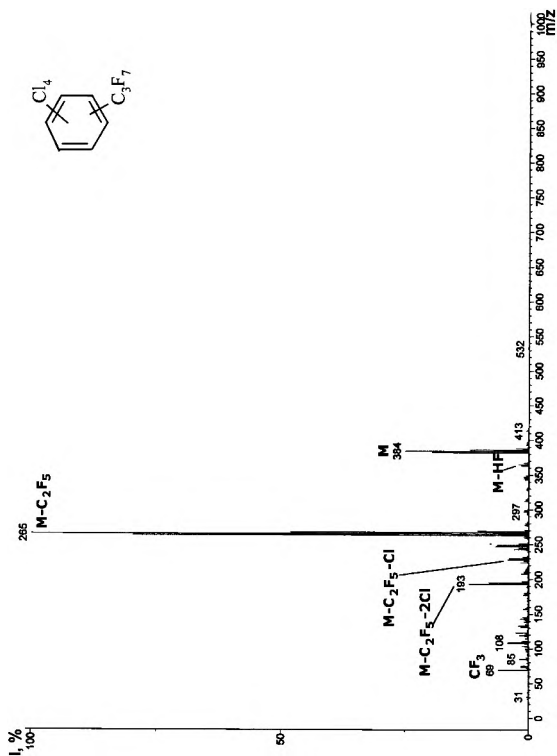


Рис. Б.265. Масс-спектр соединения 33 (схема 2.27)

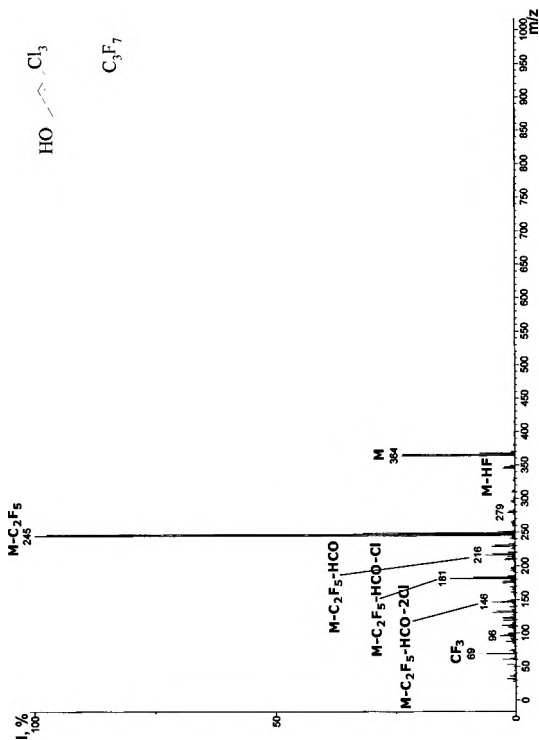


Рис. Б.266. Масс-спектр соединения 34 (схема 2.27)

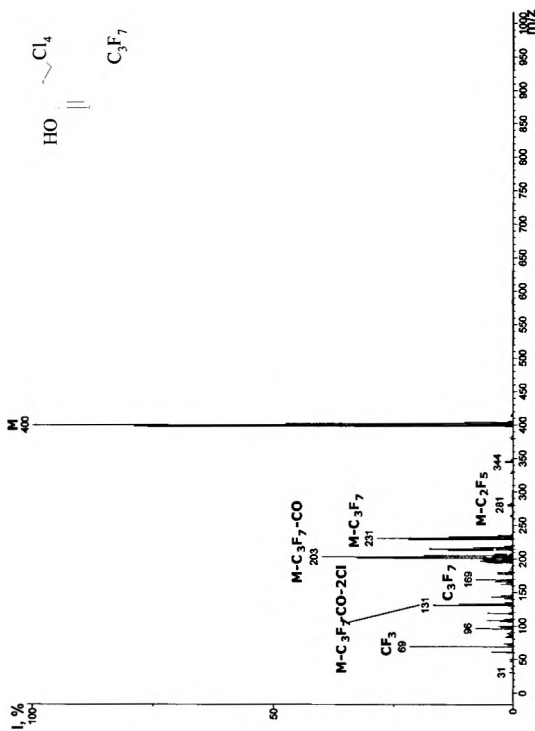


Рис. Б.267. Масс-спектр соединения 35 (схема 2.27)



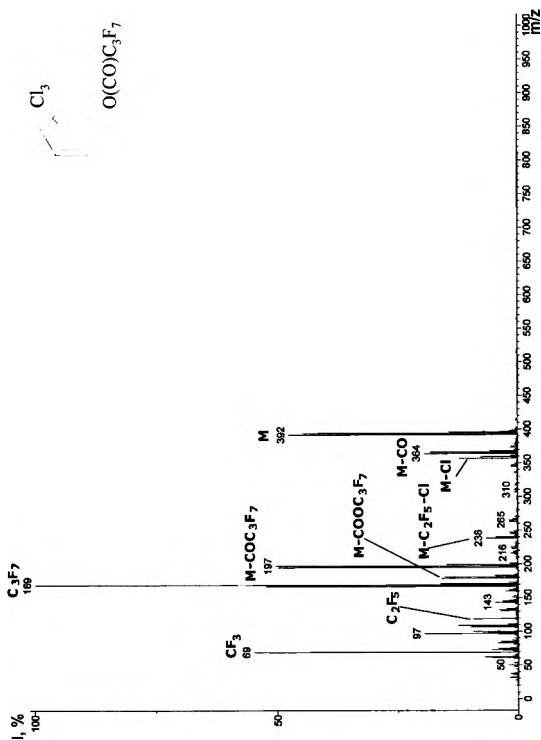


Рис. Б.268. Масс-спектр соединения 36 (схема 2.27)

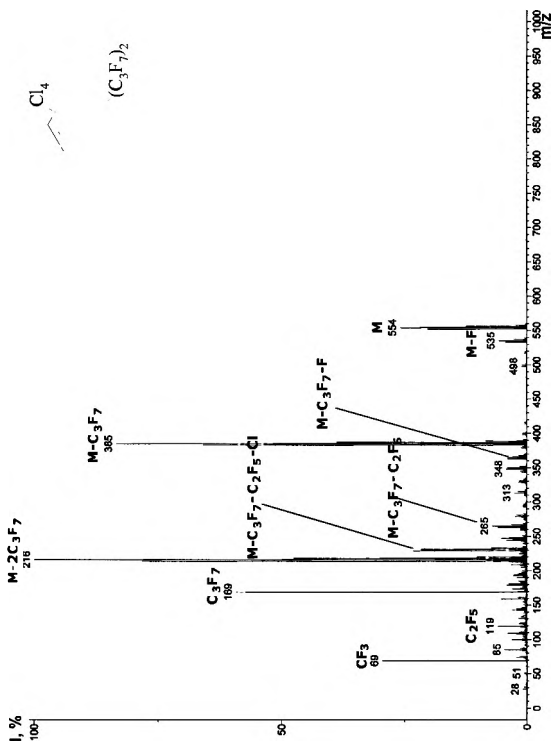


Рис. Б.269. Масс-спектр соединения 37 (схема 2.27)

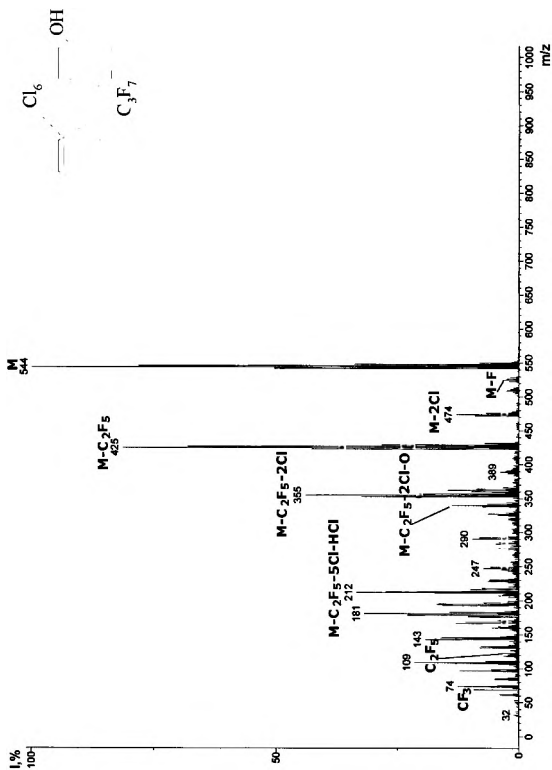


Рис. Б.270. Масс-спектр соединения 38 (схема 2.27)

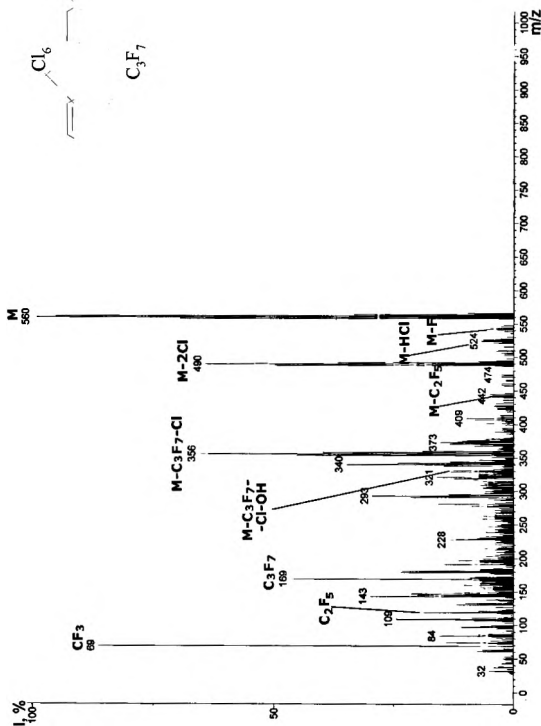


Рис. Б.271. Масс-спектр соединения 39 (схема 2.27)

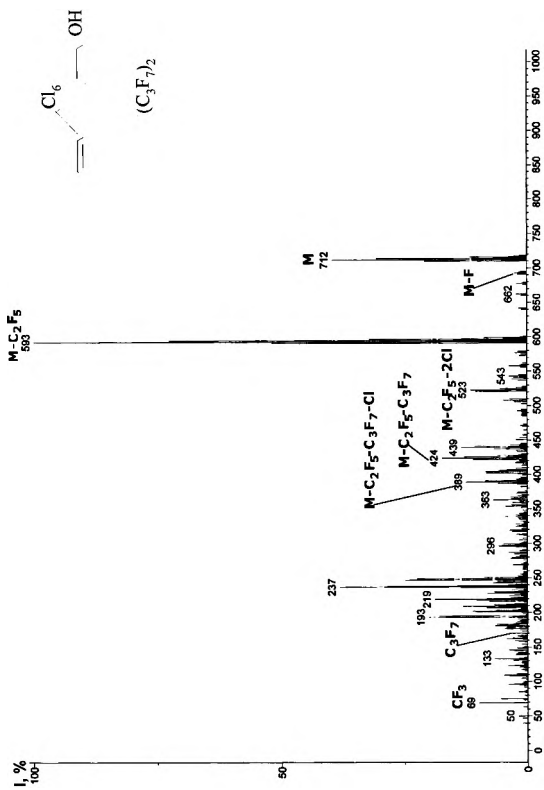


Рис. Б.272. Масс-спектр соединения 40 (схема 2.27)

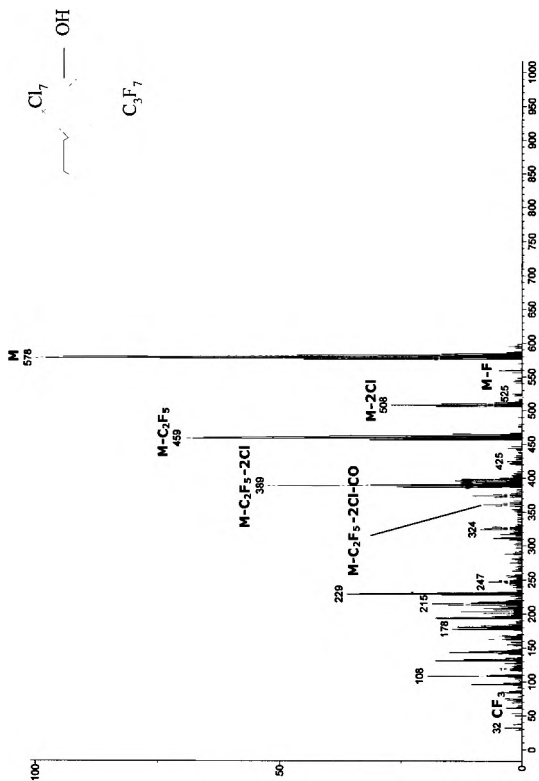


Рис. Б.273. Масс-спектр соединения 42 (схема 2.27)

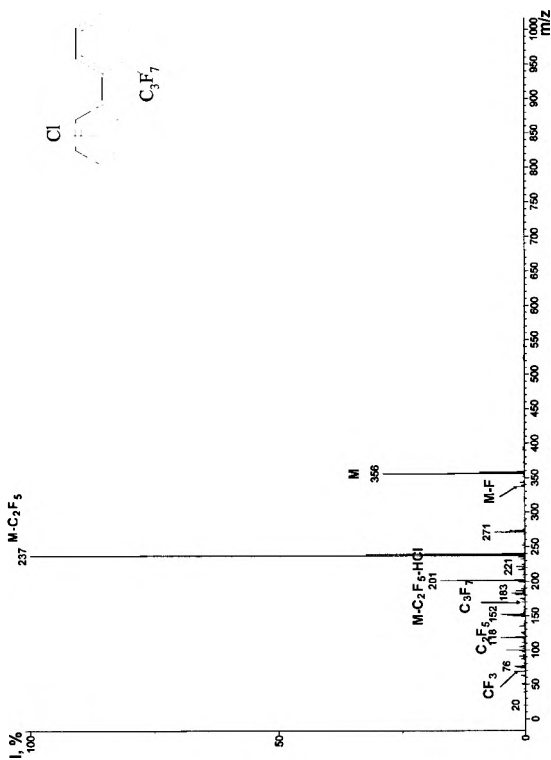


Рис. Б.274. Масс-спектр соединения 44 (схема 2.29)

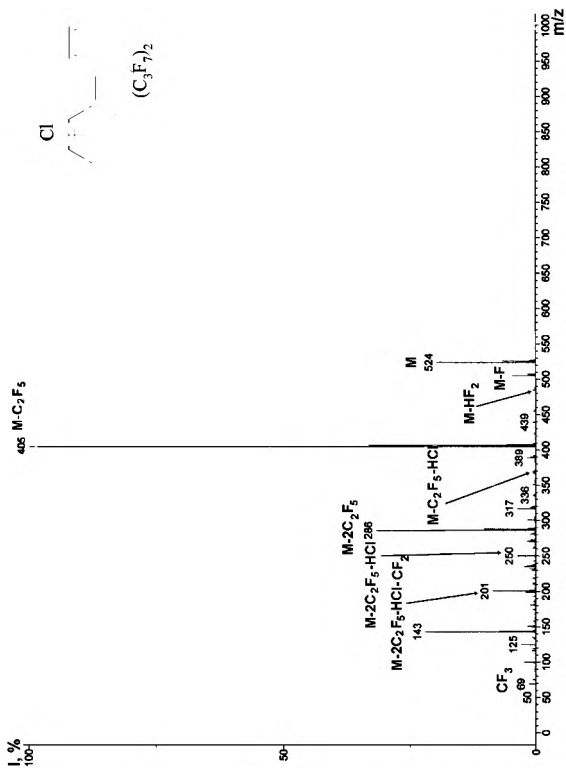


Рис. Б.275. Масс-спектр соединения 45 (схема 2.29)



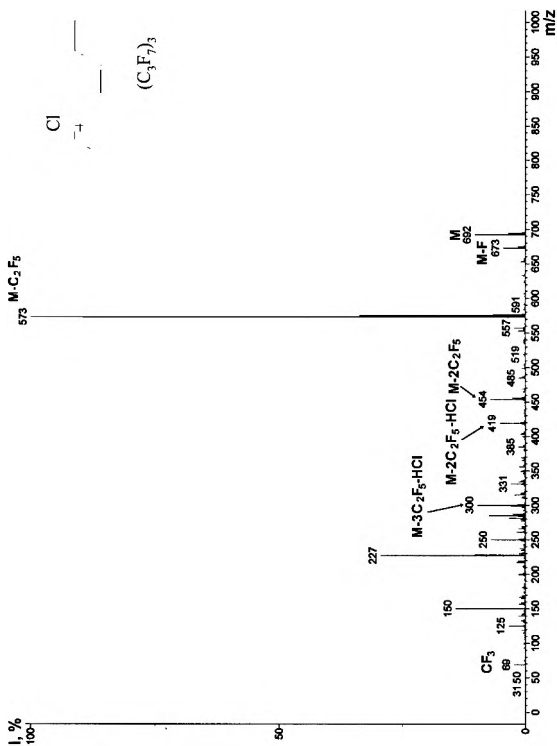


Рис. Б.276. Масс-спектр соединения 46 (схема 2.29)

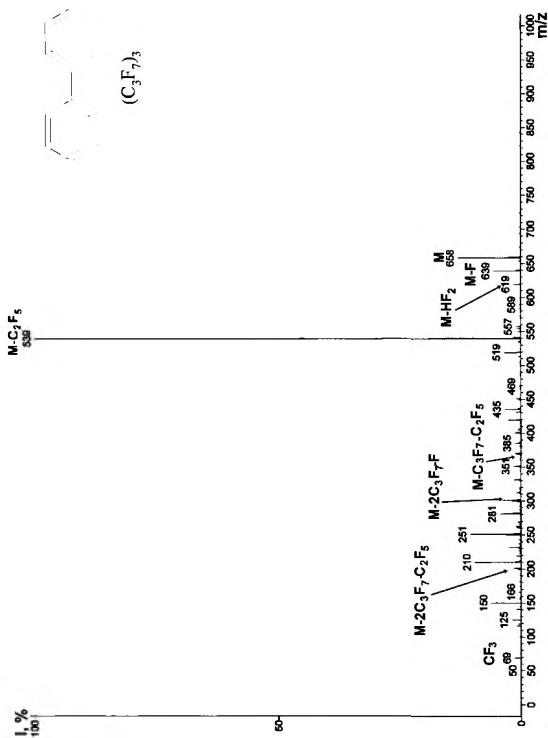


Рис. Б.277. Масс-спектр соединения 47 (схема 2.29)

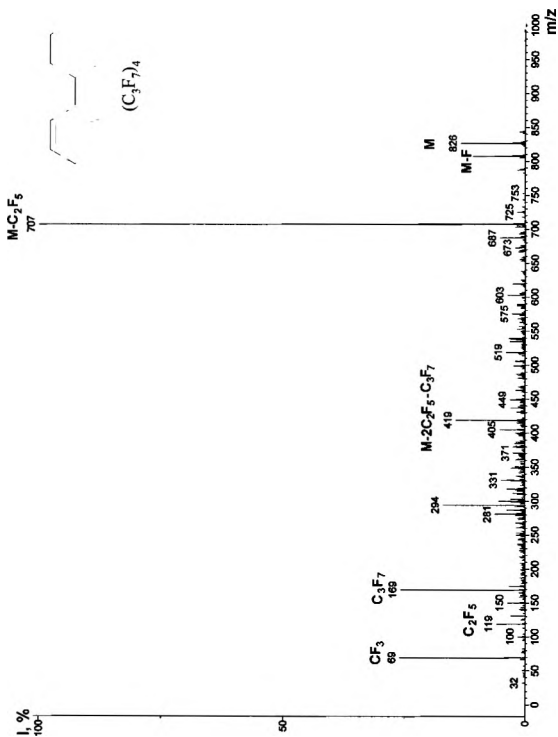


Рис. Б.278. Масс-спектр соединения 48 (схема 2.29)

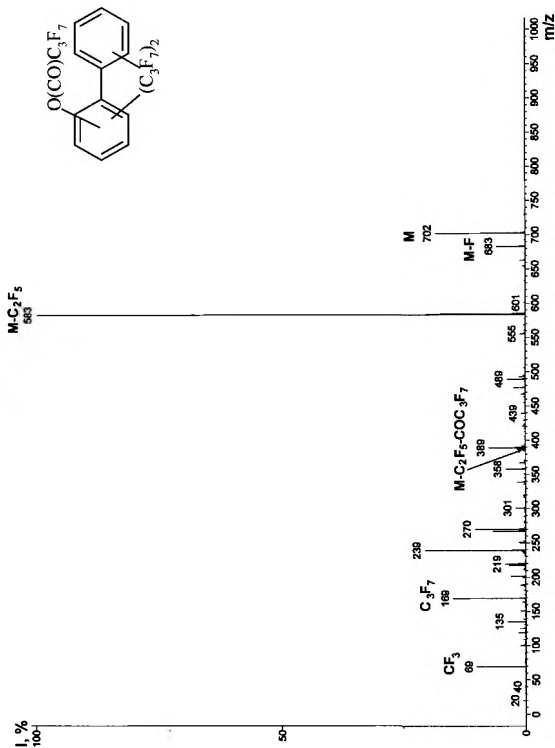


Рис. Б.279. Масс-спектр соединения 5I (схема 2.29)

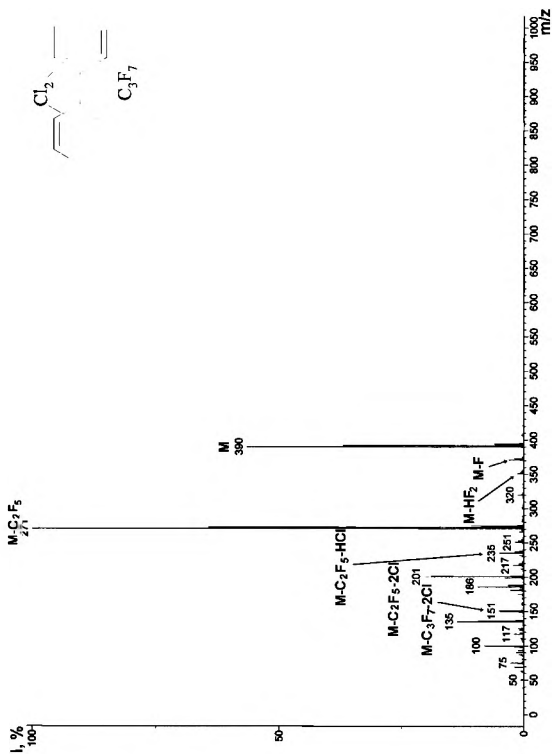


Рис. Б.280. Масс-спектр соединения 52 (схема 2.30)

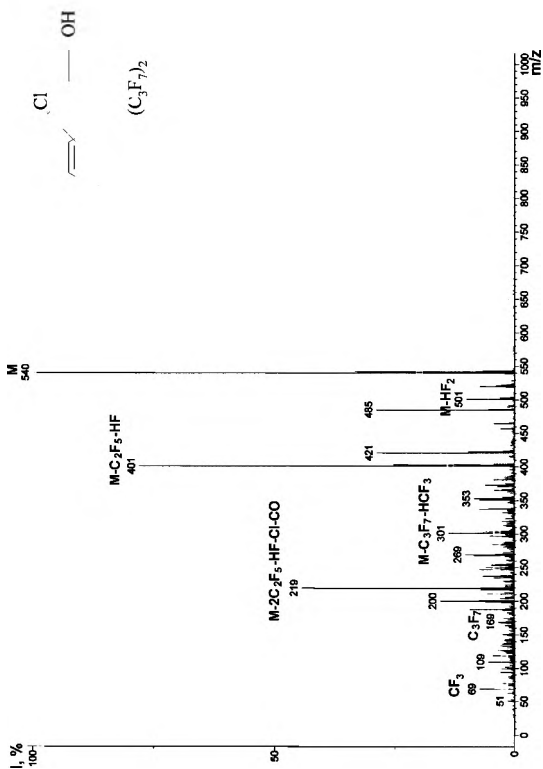


Рис. Б.281. Масс-спектр соединения 53 (схема 2.30)

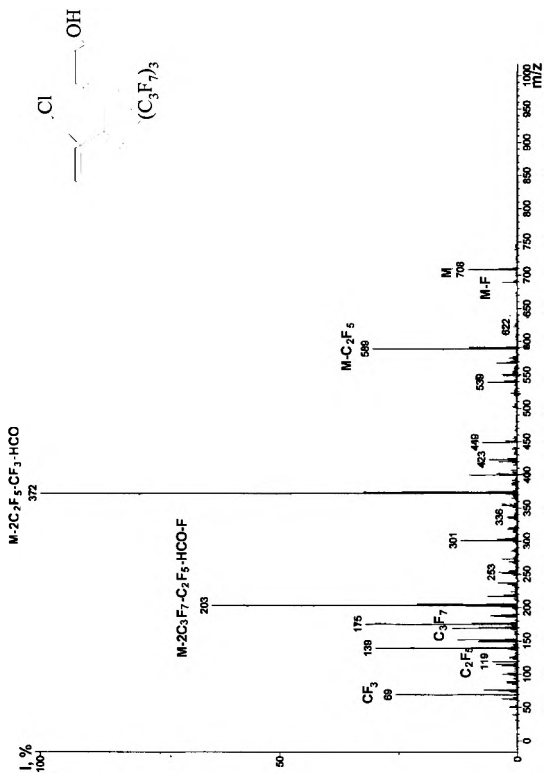


Рис. Б.282. Масс-спектр соединения 54 (схема 2.30)

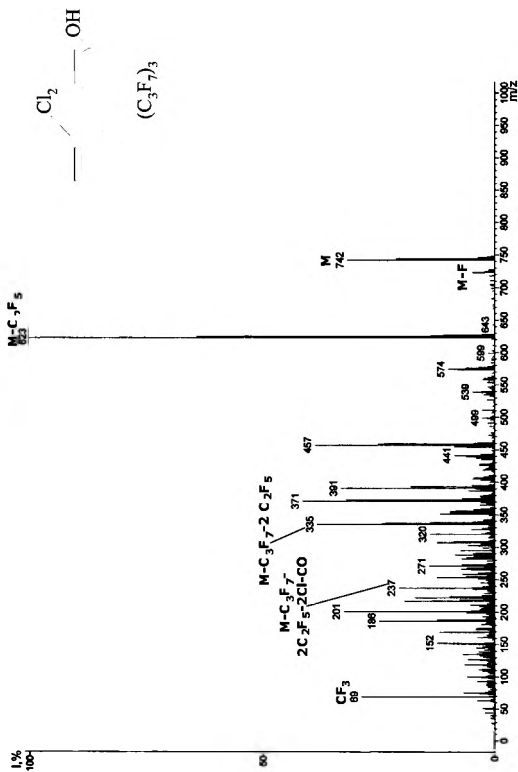


Рис. Б.283. Масс-спектр соединения 55 (схема 2.30)



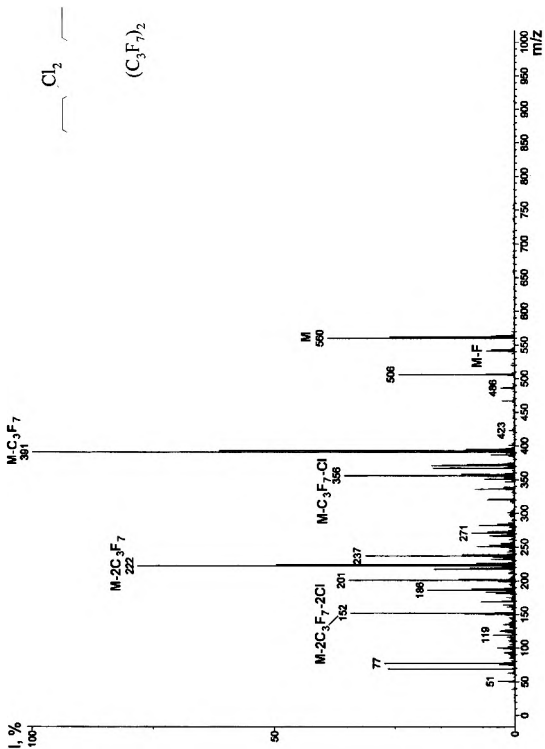


Рис. Б.284. Масс-спектр соединения 56 (схема 2.30)

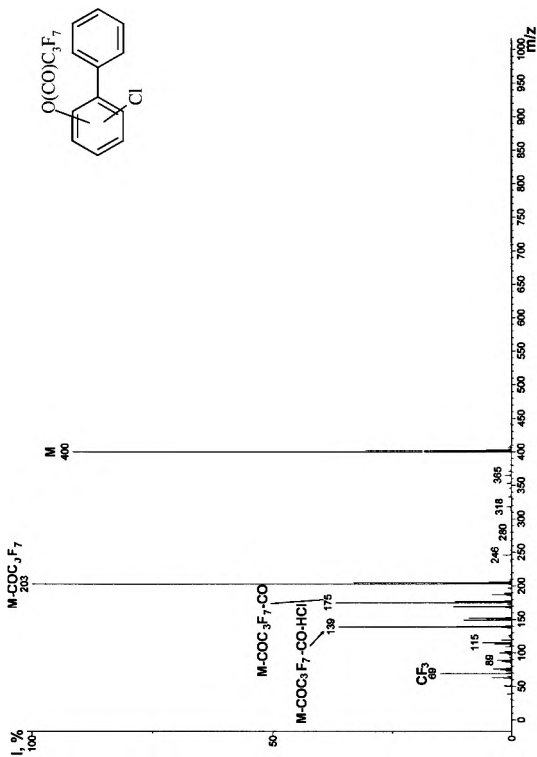


Рис. Б.285. Масс-спектр соединения 59 (схема 2.30)

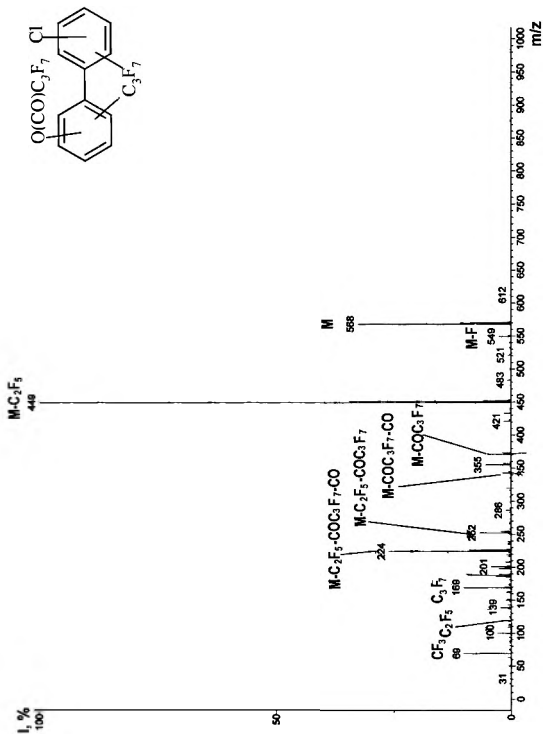


Рис. Б.286. Масс-спектр соединения 60 (схема 2.30)

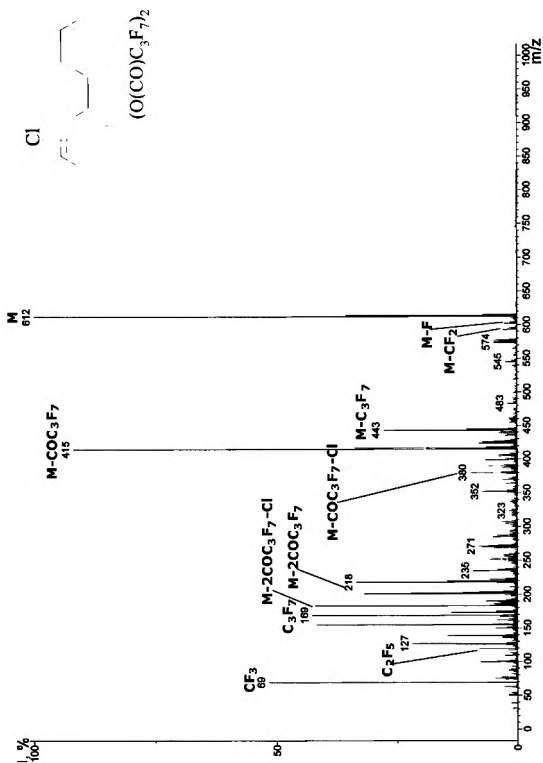


Рис. Б.287. Масс-спектр соединения 64 (схема 2.31)

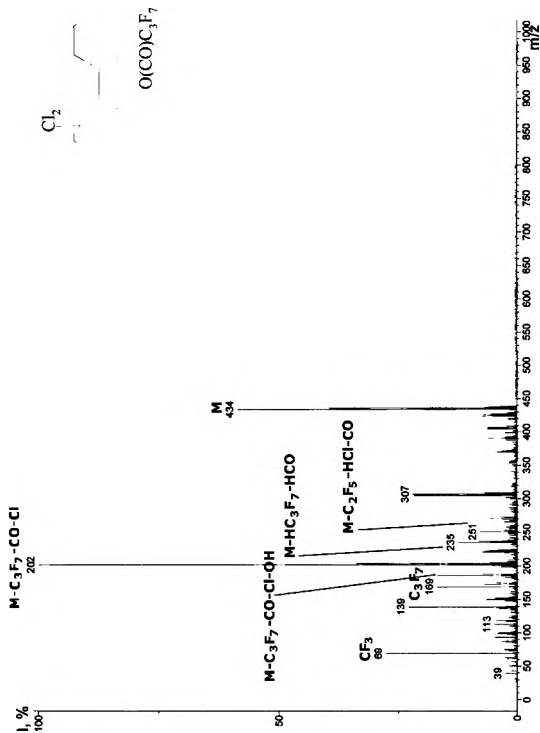


Рис. Б. 288. Масс-спектр соединения 65 (схема 2.31)



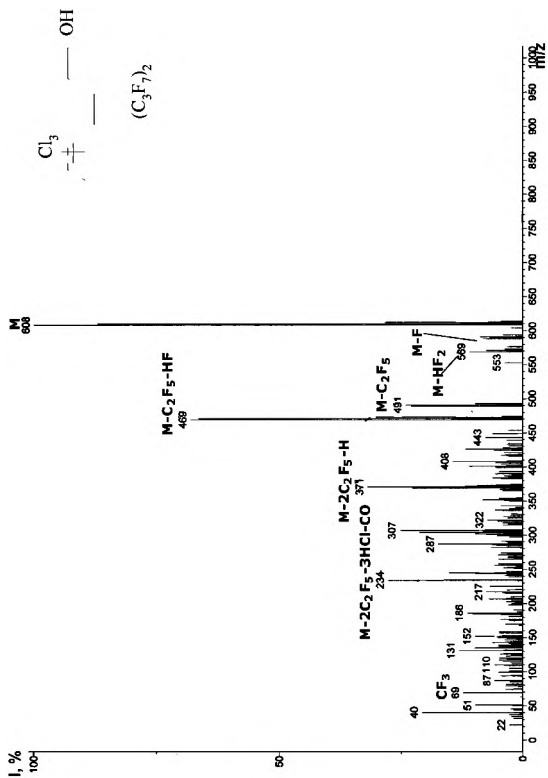


Рис. Б.290. Масс-спектр соединения 67 (схема 2.31)





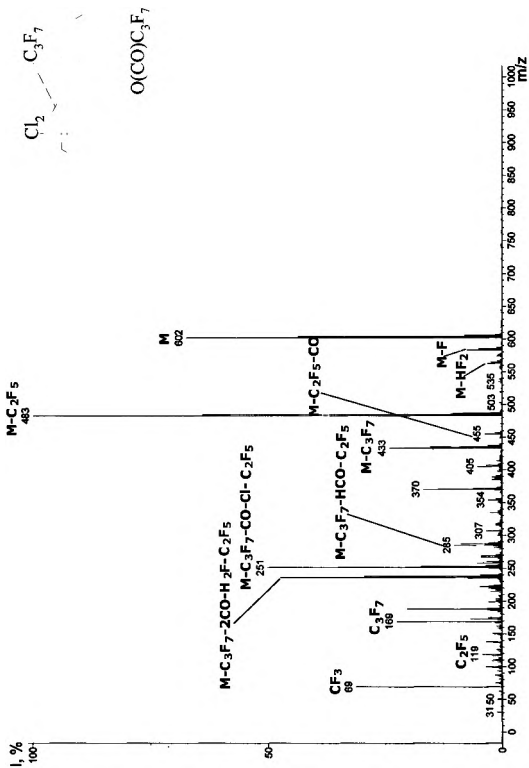


Рис. Б.292. Масс-спектр соединения 70 (схема 2.31)

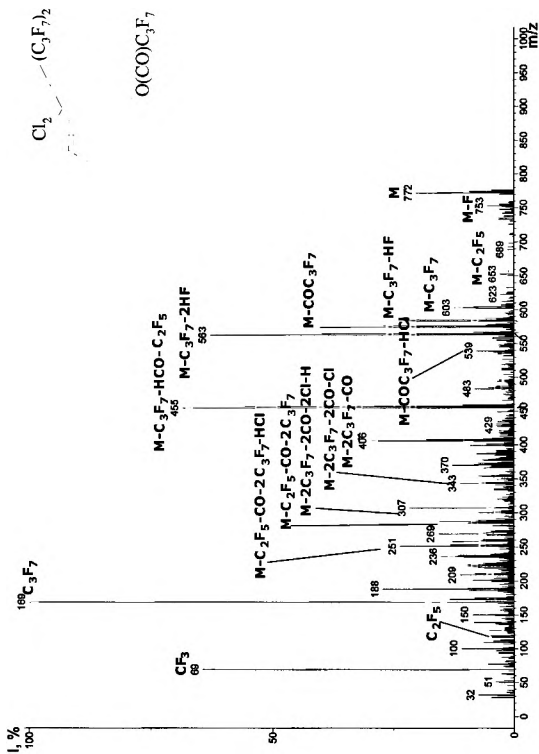


Рис. Б.293. Масс-спектр соединения 71 (схема 2.31)

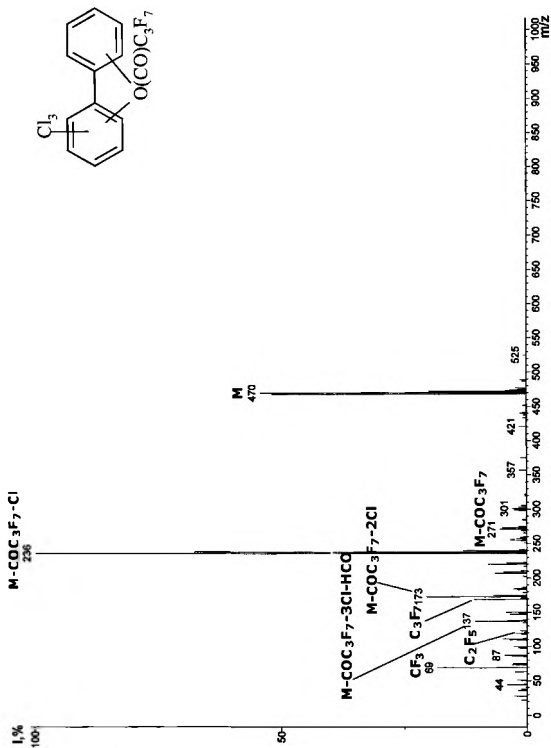


Рис. Б.294. Масс-спектр соединения 72 (схема 2.32)

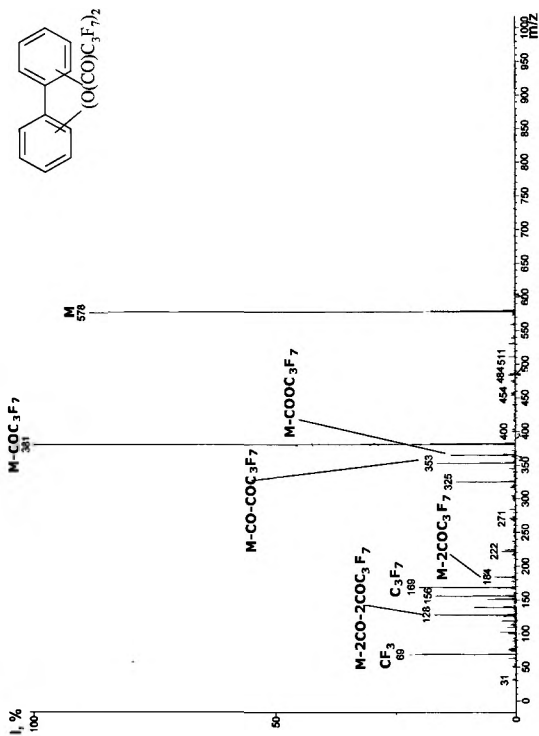


Рис. Б.295. Масс-спектр соединения 73 (схема 2.32)

## СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

2-АЭ – 2-аминоэтанол

ВМС – высокомолекулярные соединения

ВОЗ – Всемирная организация здравоохранения

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ВЭЖХ-МСД – высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектором

ГМТА – гексаметилентетрамин

ГСО – государственный стандартный образец

ГФ – газовая фаза

ГХ – газовая хроматография

ДБУ – 1,8-диазобисцикло[5.4.0]ундец-7-ен

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – диметилформамид

ДХБ – дихлорбензол

ДЭА – диэтаноламин

ДЭГ – диэтиленгликоль

ЖМКО – теория жестких-мягких кислот оснований

ИЮПАК, IUPAC – Международный союз теоретической и прикладной химии

МКП – Межправительственный комитет для введения переговоров при ЮНЕП

МС – масс-спектрометрия

МСД – масс-спектрометрический детектор

НПГ – неопентилгликоль, 2,2-диметил-1,3-пропандиол

н. у. – нормальные условия

НФ – неподвижная фаза хроматографической колонки

ОДК – ориентировочные допустимые количества

ООН – Организация Объединенных Наций

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПДК – предельно допустимая концентрация

ПeХБ – пентахлорбензол

ПИД – пламенно-ионизационный детектор

ПХБ, РСВ – полихлорированные бифенилы, полихлорбифенилы

ПХДД, РСДД – полихлорированные дибензодиоксины, полихлордибензодиоксины

ПХДФ, РСДФ – полихлорированные дибензофураны, полихлордибензофураны

ПЭГ – полиэтиленгликоль

СОЗ – стойкие органические загрязнители

ТГФ – тетрагидрофуран

ТДМ – термодинамическое моделирование

TeXB – тетрахлорбензол

TMГ – тетраметиленгликоль, 1,4-бутандиол

ТПП – триметилпропан

ТФЭ – 2,2,2-трифторэтанол

ТХБ – трихлорбензол

2,3,7,8-ТХДД – 2,3,7,8-тетрахлордibenzo-1,4-диоксин

ТЭА – триэаноламин

ХБ – хлорбензол

ЧАС – четвертичные аммониевые соли

ЭА – элементный анализ

ЭГ – этиленгликоль

ЮНЕП, UNEP – Программа Организации Объединенных Наций по окружающей среде

a. e. – atomic units (атомные единицы)

$C_{p,298}^{\circ}$  – стандартная теплоемкость

$C_p(T)$  – зависимость стандартной теплоемкости от температуры

DFT – Density Functional Theory (теория функционала плотности)

e – единицы заряда электрона

ΔE – энергетическая щель

EA – сродство к электрону

$E_{\text{HOMO}}$  – энергия высшей занятой молекулярной орбитали

$E_{\text{LUMO}}$  – энергия низшей свободной молекулярной орбитали

$\Delta H_{298}^{\circ}$  – стандартная энтальпия образования

$H_{298}^{\circ}$  –  $H_{29}^{\circ}$  – приращение энтальпии от 0 до 298 K

IP – потенциал ионизации

NIST05 – National Institute of Standards and Technology (масс-спектрометрические базы данных, версия 2005 г.)

RB3LYP/6-31G(d) – гибридный потенциал Бекке – Ли – Янга – Парра с базисом 6-31G(d)

$S_{298}^{\circ}$  – энтропия

TEF – Toxic Equivalent Factor (эквивалент токсичности)

η – абсолютная химическая жесткость

μ – химический потенциал

φ – торсионный угол между ароматическими циклами бифенила при вращении относительно простой C–C-связи

ω – глобальный индекс электрофильности

## Содержание

Введение.....	3
Библиографические ссылки .....	21
Глава I	
Химические методы превращений полихлорированных бифенилов: обзор научных достижений	
1.1. Восстановительное дехлорирование (гидродехлорирование).....	24
1.1.1. Гидрохлорирование в присутствии катализаторов Pd.....	24
1.1.1.1. Pd-катализаторы с инертным носителем .....	25
1.1.1.2. Комплексы Pd и активных металлов .....	30
1.1.2. Гидродехлорирование в присутствии наночастиц Fe.....	34
1.1.3. Использование других катализаторов на основе металлов или их оксидов и восстановительных систем.....	35
1.1.4. Гидродехлорирование в присутствии гидридов, борогидридов и алюмогидридов .....	37
1.1.5. Гидродехлорирование под действием электромагнитного излучения.....	43
1.1.6. Гидродехлорирование в субкритических условиях.....	54
1.2. Заместительное дехлорирование .....	58
1.2.1. Дехлорирование под действием щелочных и щелочноземельных металлов и их оксидов .....	58
1.2.2. Нуклеофильное замещение ароматически связанных атомов хлора .....	62
1.2.2.1. Реакции полихлорбифенилов с алкоголями .....	63
1.2.2.2. Карбонилирование.....	66
1.3. Окислительные методы .....	68
1.3.1. Окисление под действием реактива Фентона.....	68
1.3.2. Окисление под действием неорганических персульфатов .....	70
1.3.3. Другие методы окисления .....	72
1.4. Электрохимические методы .....	72
1.5. Электрофильное ароматическое замещение.....	75
Библиографические ссылки .....	78

Глава 2

Новые достижения в области реагентных методов переработки ПХБ

2.1. Идентификация полихлорированных бифенилов .....	87
2.2. ПХБ в реакциях нуклеофильного замещения .....	96
2.2.1. Квантово-химическое обоснование реакционной способности конгенов полихлорбифенилов .....	96
2.2.2. Анализ взаимодействия конгенов полихлорбифенилов с метоксидом натрия с учетом квантово-химических расчетов .....	100
2.2.3. Анализ взаимодействия конгенов полихлорбифенилов с алкоксидами натрия на основе одноатомных алифатических спиртов ..	117
2.2.3.1. Этоксирование конгенов смеси «Совол» .....	119
2.2.3.2. Пропоксирование конгенов смеси «Совол» .....	119
2.2.3.3. Бутоксирование конгенов смеси «Совол» .....	119
2.2.3.4. Аллилоксирование конгенов смеси «Совол» .....	120
2.2.3.5. Бензилоксирование конгенов смеси «Совол» .....	120
2.2.3.6. Особенности масс-спектров алкоксипроизводных полихлорбифенилов .....	128
2.2.3.7. Взаимодействие конгенов полихлорбифенилов с фторсодержащими спиртами в присутствии щелочи .....	141
2.2.3.8. Особенности масс-спектров полифторалкоксипроизводных полихлорбифенилов .....	144
2.2.4. Термодинамическое моделирование взаимодействия конгенов полихлорбифенилов с метоксидом натрия .....	147
2.2.5. Исследование влияния соразтворителя на алкоксирование конгенов полихлорбифенилов в среде диметилсульфоксида .....	161
2.2.5.1. Взаимодействие конгенов полихлорбифенилов с метоксидом натрия в среде метанола и диметилсульфоксида .....	161
2.2.5.2. Взаимодействие конгенов полихлорбифенилов с этанолом и гидроксидом в среде диметилсульфоксида .....	169
2.2.5.3. Особенности масс-спектров гидрокси-, метокси(гидрокси)- и этокси(гидрокси)производных полихлорбифенилов .....	172
2.2.6. Взаимодействия конгенов полихлорбифенилов с полиэтаноламином в присутствии щелочи .....	177
2.2.6.1. Взаимодействие полихлорбифенилов с 2-аминоэтаноламином ..	177
2.2.6.2. Особенности масс-спектров (2-аминоэтокси)- и гидрокси(2-аминоэтокси)производных полихлорбифенилов .....	180
2.2.6.3. Взаимодействие полихлорбифенилов с ди- и триэтаноламином .....	185



2.2.7. Термодинамическое моделирование гидролиза конгенеров полихлорбифенилов .....	189
2.2.8. Взаимодействия конгенеров полихлорбифенилов с полиолами в присутствии щелочи .....	203
2.2.8.1. Взаимодействие полихлорбифенилов с этиленгликолем и гидроксидом калия в среде диметилсульфоксида .....	203
2.2.8.2. Взаимодействие полихлорбифенилов с диэтиленгликолем и гидроксидом калия в среде диметилсульфоксида .....	205
2.2.8.3. Взаимодействие полихлорбифенилов с полиэтиленгликолями .....	206
2.2.8.4. Особенности масс-спектров (полиэтиленгликолокси)полихлорбифенилов .....	209
2.2.8.5. Взаимодействие трихлорбензолов и ПХБ с 2,2-диметил-1,3-пропандиолом (неопентилгликолем) .....	210
2.2.8.6. Особенности масс-спектров продуктов взаимодействия полихлорбифенилов с неопентилгликолем .....	218
2.2.8.7. Взаимодействие трихлорбензолов и полихлорбифенилов с триметилпропаном .....	229
2.2.8.8. Особенности масс-спектров продуктов взаимодействия полихлорбифенилов с триметилпропаном .....	238
2.2.9. Исследование смеси карбонилированных производных полихлорбифенилов .....	240
2.2.9.1. Прямой анализ смеси карбонилированных производных полихлорбифенилов .....	241
2.2.9.2. Анализ этерифицированной смеси карбонилированных производных полихлорбифенилов .....	243
2.2.9.3. Особенности масс-спектров сложных эфиров на основе карбонилированных производных полихлорбифенилов .....	248
2.3. ПХБ в реакциях электрофильного замещения .....	260
2.3.1. Нитрование полихлорбифенилов .....	260
2.3.2. Особенности масс-спектров нитропроизводных полихлорбифенилов .....	278
2.3.3. Восстановление нитропроизводных полихлорбифенилов .....	287
2.3.4. Особенности масс-спектров аминопроизводных полихлорбифенилов .....	288
2.3.5. Бромирование полихлорбифенилов .....	291
2.3.6. Особенности масс-спектров бромпроизводных полихлорбифенилов .....	296
2.3.7. Карбоксиэтилирование поли(бромхлор)бифенилов .....	302

2.3.8. Особенности масс-спектров бутиловых эфиров галогенированных фенилкоричных кислот .....	304
<b>2.4. Полихлорированные бифенилы в реакциях радикального типа. Взаимодействия с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия .....</b>	<b>307</b>
2.4.1. Взаимодействие хлорбензола .....	309
2.4.2. Взаимодействия дихлорбензолов .....	313
2.4.3. Взаимодействия трихлорбензолов .....	319
2.4.4. Взаимодействия тетра- и пентахлорбензолов .....	322
2.4.5. Взаимодействия монохлорбифенилов .....	325
2.4.6. Взаимодействия дихлорбифенилов .....	328
2.4.7. Взаимодействия трихлорбифенилов .....	333
2.4.8. Взаимодействия смесей «Трихлорбифенил» и «Совол» .....	337
2.4.9. Особенности масс-спектров производных, синтезированных в реакциях радикального типа .....	339
Библиографические ссылки .....	365

### Глава 3

#### Микробиологическая деструкция производных полихлорбифенилов

3.1. Биоразложение смеси полихлорированных гидроксифенилов ..	379
3.2. Биоразложение водорастворимых производных полихлорбифенилов .....	381
3.3. Биоразложение нерастворимых в воде производных полихлорбифенилов .....	386
3.3.1. Результаты первой методики .....	388
3.3.2. Результаты второй методики .....	390
Библиографические ссылки .....	393
<b>Заключение .....</b>	<b>396</b>

<i>Приложение А. Масс-спектры конгенов полихлорбифенилов из базы данных NIST05.....</i>	<i>398</i>
---	------------

<i>Приложение Б. Масс-спектры синтезированных конгенов полихлорбифенилов и их производных .....</i>	<i>426</i>
---	------------

<b>Сокращения и условные обозначения .....</b>	<b>722</b>
--	------------