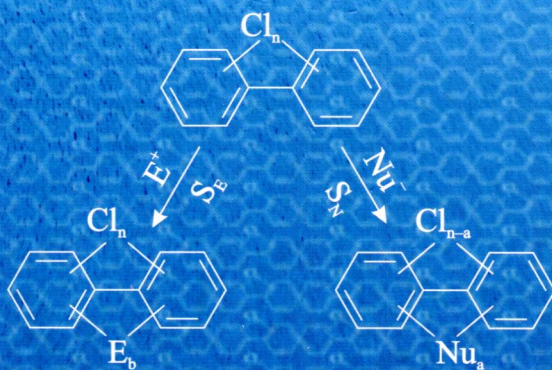

ХИМИЧЕСКАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ: НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ



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

УДК 547.621+543.545
ББК 20.1+24.2+24.4+35
X 463

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

Содержание

Введение 3

Библиографические ссылки 21

Глава 1

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. Этоксילирование конгенов смеси «Совол»	119
2.2.3.2. Пропоксילирование конгенов смеси «Совол»	119
2.2.3.3. Бутоксילирование конгенов смеси «Совол»	119
2.2.3.4. Аллилоксилирование конгенов смеси «Совол»	120
2.2.3.5. Бензилоксилирование 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 алкоксилирование 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 полиэтанолaminaми в присутствии щелочи	177
2.2.6.1. Взаимодействие полихлорбифенилов с 2-аминоэтанолом . . .	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 триэтанолaminом	185

2.2.7. Термодинамическое моделирование гидролиза конгенов полихлорбифенилов	189
2.2.8. Взаимодействия конгенов 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 (полиэтиленгликоокси)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
2.4. Полихлорированные бифенилы в реакциях радикального типа. Взаимодействия с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия	307
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 моноклорбифенилов	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
Заключение 396	

Приложение А. Масс-спектры конгенов полихлорбифенилов из базы данных NIST05 398	
--	--

Приложение Б. Масс-спектры синтезированных конгенов полихлорбифенилов и их производных 426	
---	--

Сокращения и условные обозначения 722	
--	--