

Химические методы превращений полихлорбифенилов

Т.И.Горбунова, В.И.Салоутин, О.Н.Чупахин

Институт органического синтеза им. И.Я.Постовского

Уральского отделения Российской академии наук

620041 Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 22, факс (343)374–1189

Рассмотрены современные методы обезвреживания техногенных отходов, содержащих полихлорбифенилы. Проанализированы реакционная способность отдельных конгенов (индивидуальных компонентов) и технических смесей полихлорбифенилов в различных видах взаимодействий. Оценены возможности использования производных полихлорбифенилов.

Библиография — 123 ссылки.

Оглавление

I. Введение	565
II. Восстановительное дехлорирование	566
III. Заместительное дехлорирование	576
IV. Окислительные методы	581
V. Электрохимические методы	582
VI. Электрофильное ароматическое замещение	582
VII. Заключение	583

I. Введение

В соответствии со стратегической линией Стокгольмской Конвенции о стойких органических загрязнителях (СОЗ), принятой в мае 2001 г., предусматривается исключение воздействия полихлорбифенилов (ПХБ) на человека и окружающую среду. В отношении ПХБ международное соглашение должно реализоваться в два этапа: повсеместное изъятие

ПХБ и ПХБ-содержащих материалов из всех сфер производства (до 2015 г.) и их полное уничтожение (до 2025 г.).

Если выполнение первого этапа — решаемая проблема, то для реализации второго требуются научные исследования. Такая ситуация возникла вследствие неоднородности состава ПХБ, подлежащих уничтожению, и разнообразия методов, разработанных для их уничтожения, обезвреживания или подготовки для уничтожения. Химические методы, используемые для этого, отличаются друг от друга многими параметрами (энергозатратами, конверсией, выходом, типом конечных продуктов реакций). Поэтому дать однозначный ответ на вопрос: «Какой метод обезвреживания ПХБ наиболее эффективен?» — сложно. В обзоре¹ рассмотрены данные о химических методах обезвреживания (переработки) ПХБ и ПХБ-содержащих материалов, опубликованные до 1998 г., сформулирован вывод об использовании комбинации двух или более методов для рациональной переработки токсичных отходов. Выбор конкретных методик воздействия на ПХБ определяется агрегатным состоянием материала, подлежащего обезвреживанию, концентрацией ПХБ, технологическими и экологическими особенностями осуществляемых процессов.

Используют различные методы обезвреживания ПХБ: пиролиз, окислительные методы, заместительное дехлорирование, восстановительное дехлорирование (гидродехлорирование), фотолиз, радиолиз, электрохимические, биотехнологические методы и др. Приоритетное положение занимает пиролиз, так как при соблюдении определенных условий (температура процесса > 2000 °С, нахождение вещества в зоне реакции в течение 2–3 с, высокая турбулентность реакционной массы) происходит полная минерализация ПХБ, и в продуктах пиролиза отсутствуют полихлордифенилы.

Т.И.Горбунова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИОС УрО РАН. Телефон: (343)362–3487, e-mail: zarevalov@ios.uran.ru

Область научных интересов: синтез, строение и реакционная способность органических, металло- и элементоорганических соединений, химия новых функциональных материалов.

В.И.Салоутин. Доктор химических наук, профессор, заместитель директора по научной работе того же института.

Телефон: (343)374–5954, e-mail: saloutin@ios.uran.ru

Область научных интересов: органический синтез, металлокомплексный катализ, химия новых органических и гибридных функциональных материалов.

О.Н.Чупахин. Академик, профессор, главный научный сотрудник того же института. Телефон: (343)374–1189, e-mail: chupakhin@ios.uran.ru

Область научных интересов: синтез, строение и реакционная способность органических, металло- и элементоорганических соединений, каталитические методы в органическом синтезе, функциональные материалы, медицинская химия и фармакология.

Дата поступления 2 марта 2009 г.

сины (ПХДД) и полихлордифенилы (ПХДФ). Однако из-за большой энергоёмкости, колоссального расхода кислоты (4–6 т на 1 т ПХБ) и низкой избирательности процесса таким способом уничтожают небольшие партии высококонцентрированных ПХБ. Кроме того, в значительной части исследований, проанализированных в работе¹, отсутствовал контроль за конкурентными процессами образования ПХДД и ПХДФ. Сведения о ещё большей токсичности ПХДД и ПХДФ, предшественниками которых являются ПХБ, обобщены в монографии².

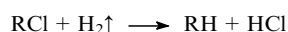
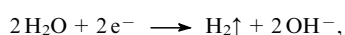
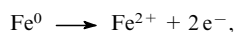
В последние годы исследования проблемы обезвреживания ПХБ и ПХБ-содержащих материалов различными методами не отличаются разнообразием. Практически не обновляются научные сведения о пиролизе техногенных хлорароматических материалов, а также об электрохимических и окислительных методиках переработки ПХБ. Доля исследований процессов восстановительного и заместительного дехлорирования ПХБ, напротив, резко возросла. Развитие методов восстановительного дехлорирования хлорароматических материалов связано прежде всего с возможностью использования новых типов катализаторов, полученных с применением наноматериалов и нанотехнологий. Методы дехлорирования ПХБ, в результате которых образуются новые связи С–С, получили импульс к развитию благодаря применению более дешёвых реагентов на основе оксидов щелочноземельных металлов по сравнению со щелочными и щелочноземельными металлами. Кроме того, в исследованиях последнего десятилетия, посвящённых химическим методам переработки ПХБ, ужесточен аналитический контроль за протеканием побочных процессов образования ПХДД и ПХДФ и за изомерным составом начальных и конечных продуктов реакций.

Предлагаемый обзор посвящён новейшим методикам обезвреживания (уничтожения) ПХБ и ПХБ-содержащих материалов, появившимся в последнее десятилетие.

II. Восстановительное дехлорирование

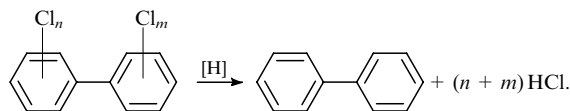
1. Реакции в присутствии палладиевых катализаторов

Восстановительное дехлорирование с использованием модифицированных Pd-катализаторов — одна из наиболее быстро развивающихся областей органического синтеза. Как правило, содержание палладия в таких катализаторах не превышает 10 мас.%. В зависимости от Pd-катализатора можно использовать газообразный водород из баллона, либо водород, выделяемый *in situ*. В первом случае используют Pd-катализаторы, модифицированные инертными носителями (в основном углем и SiO₂),^{3–7} во втором — Pd-катализаторы с активными металлами, например, Fe, Mg.^{8–15} Следовательно, чтобы восстановительное дехлорирование хлорароматических соединений в присутствии Pd-катализаторов, разбавленных инертными носителями, прошло успешно, процесс следует проводить в безводных условиях. И наоборот, если в реакции восстановительного дехлорирования используют Pd-катализаторы с активными металлами, требуется вода для образования водорода *in situ*.¹⁶ При этом активный металл (например, Fe), находящийся в паре с Pd, будет уже не катализатором, а реагентом



R — органический остаток.

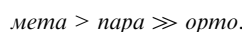
Желаемый результат восстановительного дехлорирования ПХБ — получение нехлорированного продукта — бифенила.



а. Палладиевые катализаторы на инертном носителе

По нашему мнению, литературные данные об использовании Pd-катализаторов на инертном носителе в реакции восстановительного дехлорирования ПХБ неубедительны, чтобы рекомендовать этот процесс для гидродеchlorирования всех технических ПХБ. Это утверждение связано, во-первых, с использованием исследователями в реакциях преимущественно отдельных конгенов ПХБ; во-вторых, с результатами изученных процессов; в-третьих, с относительной дороговизной Pd-катализаторов; и наконец, со сложностью определения полных материальных балансов реакций из-за адсорбции результирующих смесей продуктов на твердых катализаторах.

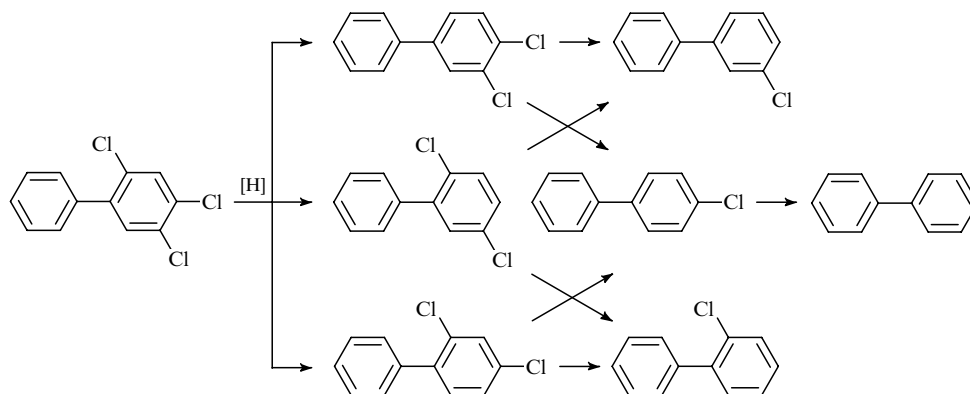
Так, авторы работы³ сообщают об успешном восстановительном дехлорировании 2-, 3- и 4-хлорбифенила (ПХБ 1, ПХБ 2 и ПХБ 3 соответственно) с использованием внешнего источника водорода и Pd/C-катализатора. По данным газохроматографического метода с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ–МС), в результате реакции образуется незамещенный бифенил. Отмечается, что *орто*-изомер (ПХБ 1) дехлорируется гораздо медленнее, чем *мета*- (ПХБ 2) и *пара*- (ПХБ 3) изомеры моноклорбифенила. Этот порядок восстановительного дехлорирования уточняется данными исследования⁴, согласно которым реакционная способность связи С–Cl в ПХБ уменьшается в ряду



Однако доказательство такого порядка гидродеchlorирования ПХБ гетерогенной смесью NH₂NH₂·HCl и Pd(10%)/C в гексане приведено на основании исследования всего лишь двух субстратов — 2,4,5-трихлор- (ПХБ 29) и 2,5-дихлорбифенила (ПХБ 9) без учета взаимного влияния атомов хлора, находящихся в разных положениях. Расход Pd(10%)/C составляет 9.4·10^{–5} моль на 0.05 моль ПХБ 29 или ПХБ 9 (схема 1).

Авторами статьи⁴ уточняется, что наибольший эффект гидродеchlorирования ПХБ 29 и ПХБ 9 достигается при 60°С и/или при воздействии на реакционную массу микроволновым либо ультразвуковым излучением, позволяющим ускорить основную гетерогенную реакцию. Применение подобной методики для очистки промышленных масел, загрязненных ПХБ, показало ее успешность: удается полностью очистить масла от хлорсодержащих продуктов. Выводы исследования⁴ сформулированы на основании данных газовой хроматографии (ГХ).

Схема 1

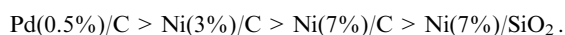


Наибольший интерес вызывают исследования восстановительного дехлорирования технических смесей ПХБ.

Авторами работы⁵ исследовано удаление ароматических атомов хлора из смеси Aroclor 1254 в присутствии Pd(5%)/C или Pd(5%)/SiO₂. Для сравнения в данной работе изучено гидродехлорирование полностью хлорированного бифенила — декахлорбифенила (ПХБ 209). В качестве восстановителя использован водород из баллона, все процессы гидродехлорирования проведены при атмосферном давлении, что, безусловно, повышает значение реализованных в исследовании экспериментальных методик. Степень дехлорирования субстратов установлена с помощью ион-селективного электрода на Cl⁻, конечные смеси продуктов реакции не выделены.

Основным отличием процессов гидродехлорирования Aroclor 1254 и ПХБ 209 является температурный режим взаимодействия с водородом в присутствии катализаторов: для субстрата Aroclor 1254, находящегося при нормальных условиях в жидком состоянии, стандартной является температура 130°C, а для твердого ПХБ 209 она составляет 230°C. Различие в агрегатном состоянии в значительной мере сказывается на результатах восстановительного дехлорирования в указанных условиях: конверсия при использовании ПХБ 209 будет полной; при использовании Aroclor 1254 происходит испарение из реакционной массы менее хлорированных конгенов, что не позволяет составить полный материальный баланс гидродехлорирования ПХБ этой технической смеси. Гидродехлорирование ПХБ сопровождается конкурирующими реакциями деструкции, приводящими к появлению в конечных смесях низкомолекулярных соединений. Так, при восстановительном дехлорировании ПХБ 209 на Pd/C-катализаторе дополнительно образуется бензол; Aroclor 1254 в аналогичных условиях превращается в смесь, состоящую из бифенила, бензола, толуола, стирола и пропилбензола.

Активность Pd-содержащих катализаторов в исследовании⁵ оценена в сравнении с активностью модифицированных катализаторов на основе никеля. Отмечено, что все использованные катализаторы имели пористую структуру с размерами пор от 10 до 50 нм. Наличие пор способствует более эффективному гидродехлорированию ПХБ, способных адсорбировать и десорбировать водород, находящийся в реакционной массе. Экспериментально установлен следующий ряд каталитической активности:



Неравнозначность каталитической активности катализаторов отражается на результатах термодеструкции ПХБ 209:

при использовании Ni/C восстановительное дехлорирование сопровождается образованием бензола и толуола. Состав побочных продуктов при использовании технической смеси Aroclor 1254 в присутствии Ni-содержащих катализаторов, как и в случае Pd/C, остается неизменным.

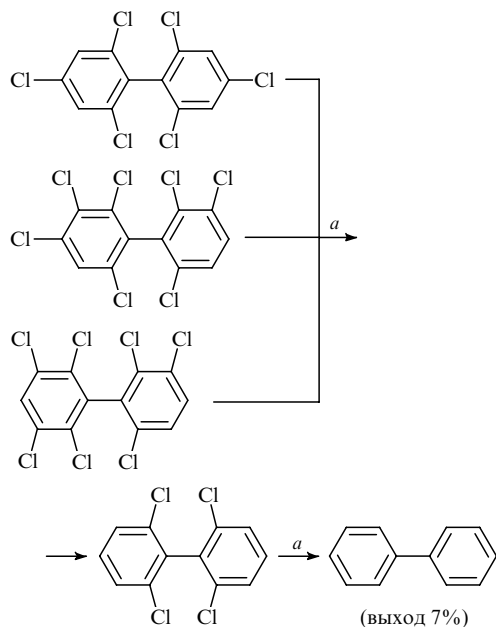
В качестве наиболее удачного примера гидродехлорирования ПХБ, в том числе технических, можно рассмотреть результаты работы⁶. Восстановительное дехлорирование ПХБ проведено при комнатной температуре в MeOH водородом из баллона в присутствии катализатора Pd(10%)/C (на $7.7 \cdot 10^{-5}$ моль ПХБ израсходовано $2.3 \cdot 10^{-3}$ моль катализатора) и Et₃N. Введение в реакционную массу Et₃N вызвано необходимостью связать образовавшийся в ходе реакции HCl. По окончании процесса реакционная масса помимо растворителя и катализатора содержит бифенил и Et₃N·HCl. Конверсия ПХБ и выход бифенила определены с помощью метода ГХ – МС. В работе использованы 15 конгенов ПХБ — моноклорированные: ПХБ 1, ПХБ 2; дихлорированные: 2,2'-дихлорбифенил (ПХБ 4), 2,3-дихлорбифенил (ПХБ 5), 2,4-дихлорбифенил (ПХБ 7), 2,5-дихлорбифенил (ПХБ 9), 2,6-дихлорбифенил (ПХБ 10), 3,3'-дихлорбифенил (ПХБ 11), 3,4-дихлорбифенил (ПХБ 12), 3,5-дихлорбифенил (ПХБ 14), 4,4'-дихлорбифенил (ПХБ 15); трихлорированный ПХБ 29; тетрахлорированный 3,3',4,4'-тетрахлорбифенил (ПХБ 77); пентахлорированный 3,3',4,4',5-пентахлорбифенил (ПХБ 126) и гексахлорированный 3,3',4,4',5,5'-гексахлорбифенил (ПХБ 169). Во всех случаях реакция гидродехлорирования протекает полностью и хроматографический выход незамещенного бифенила составил 100%.

Иные результаты получены при исследовании восстановительного дехлорирования полностью *орто*-замещенных конгенов: 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) (схема 2). В аналогичных условиях удаляются атомы хлора, находящиеся в *мета*- и *пара*-положениях, а основным продуктом реакции является 2,2',6,6'-тетрахлорбифенил (ПХБ 54). При многошаговой обработке ПХБ 54 в течение длительного времени (> 24 ч) получают бифенил с низким выходом (7%).

В то же время в работе⁶ упоминается, что образование ПХБ 54 при получении технических ПХБ — стерически затрудненный процесс. Следовательно, вероятность присутствия ПХБ 54 в коммерческих ПХБ ничтожно мала, и предложенная методика гидродехлорирования позволяет осуществлять практически полную детоксикацию технических смесей ПХБ.

Авторы исследования⁶ показали успешность данной методики в отношении технических смесей ПХБ — Aroclor 1254, Aroclor 1248 и конденсаторного ПХБ: протекает полное восстановительное дехлорирование всех конгенов технических ПХБ, конверсия исходных продуктов составляет 100%.

Схема 2



a — Pd(10%)/C, Et₃N, MeOH, H₂.

Единственной проблемой данного способа гидродехлорирования отдельных конгенов и технических ПХБ является выделение конечного продукта — бифенила, выход которого колеблется от 51 до 88%. При адсорбции бифенила из раствора на катализаторе уменьшаются как количественный выход продукта, так и активность катализатора. В работе⁶ приведены данные о степени конверсии ПХБ в присутствии неоднократно использованного и восстановленного катализатора и показано, что каталитическая активность Pd/C снижается.

Применение палладиевых и родиевых (на фосфатах циркония) катализаторов восстановительного дегалогенирования технических ПХБ, находящихся в почве, описано в статье⁷. На техногенные отходы (Aroclor 1260 и Aroclor 1254), десорбированные с твердой матрицы смесью гексана и ацетона (1 : 1 по объему), воздействуют водородом в присутствии палладиевого (3.2–4%) или родиевого (3.8–5.5%) катализатора и Et₃N. Реакцию проводили в автоклаве (50°C, 0.5 МПа, 12 ч). Газохроматографический анализ выделенных после реакции смесей показал, что основной продукт взаимодействия — бифенил, конверсия исходных ПХБ составила 99%.

6. Комплексы палладия и активных металлов

Обзор работ, посвященных гидродехлорированию ПХБ в присутствии Pd-катализаторов, модифицированных активными металлами, показал целесообразность 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 протекает в безводных условиях, при этом высокими

являются как конверсия исходных ПХБ, так и выход бифенила. С другой стороны, существует сильная зависимость между количествами воды, органических растворителей (соразтворителей) и выделившегося *in situ* водорода, а также между размерами пор Pd-катализаторов и способностью к адсорбции продуктов реакции на поверхности катализаторов. С учетом этого необходима тщательная оптимизация условий процессов.

Несмотря на то что активный металл в данном случае является «источником» водорода, успешность такого гидродехлорирования ПХБ обусловлена присутствием палладия, адсорбирующего газ-восстановитель.⁸ Это приводит к высокой поверхностной концентрации водорода. Независимые данные также подтверждают необходимость присутствия палладия в составе комплексных катализаторов. Например, при сравнении каталитической активности Pd/Fe (размер частиц железа ~ 10⁻⁶ м) и наноразмерного железа в процессе гидродехлорирования ПХБ установлена более высокая скорость химической реакции при использовании первого катализатора.⁹

Для реализации методики также необходимо присутствие воды и полярного растворителя. Расчеты показали, что при недостатке воды или наличии неполярного растворителя диэлектрическая проницаемость реакционной среды уменьшается, а это приводит к резкому снижению каталитической активности палладия и торможению восстановительного дехлорирования ПХБ.

При исследовании восстановительного дехлорирования ПХБ 1, ПХБ 2 и ПХБ 3 в водном растворе MeOH в присутствии Pd(0.585%)/Fe установлен¹⁰ несколько иной порядок реакционной способности конгенов, отличающийся от описанного выше, а именно:

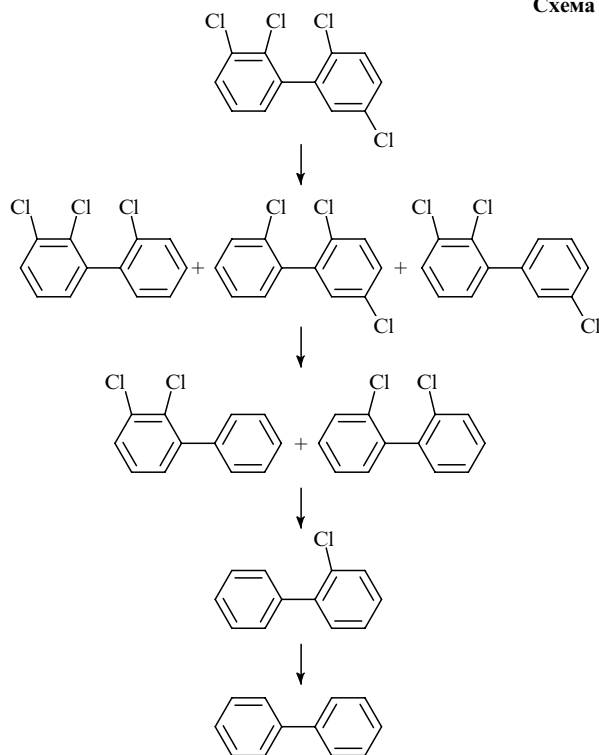
пара > *мета* > *орто*.

Авторами отмечено, что при концентрации MeOH в смеси > 10% скорость гидродехлорирования всех ПХБ резко падает. Огромное влияние на процесс оказывает также температурный режим: 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 на катализаторе как самих ПХБ, так и бифенила. Следует также отметить, что одним из решающих факторов гидродехлорирования ПХБ 1, ПХБ 2 и ПХБ 3 является временной параметр. Скорость реакции значительна на первоначальном этапе, когда железо подвергается коррозии в присутствии влаги, и начинается бурное выделение водорода. Впоследствии на поверхности железа образуется пассивирующий слой оксидов железа, замедляются образование водорода, а соответственно, и гидродехлорирование ПХБ. Следовательно, каталитическая активность Pd/Fe-катализатора падает. Во всяком случае ни в одной из серий экспериментов продолжительностью от 10 мин до 24–216 ч не зарегистрировано 100%-ной конверсии исходных ПХБ.¹⁰ Отметим, что использовался Pd⁰, полученный восстановлением из раствора (AcO)₂Pd в EtOH и нанесенный на поверхность активированного железа. Расход Pd(0.585%)/Fe в данном случае значительный: для восстановительного дехлорирования (2–19) · 10⁻⁶ моль ПХБ, находящихся в растворе, необходимо 1.9 · 10⁻³ моль катализатора.

В исследовании⁸ на примере 2,2',3,5'-тетрахлорбифенила (ПХБ 44) уточняется порядок реакционной способности атомов хлора в положениях *орто* и *мета* (схема 3). Атомы

хлора, находящиеся в *мета*-положении, проявляют большую склонность к гидродегалогенированию в водно-спиртовой среде в присутствии Pd(10%)/Fe. Подобные данные представлены в статье⁹. В экспериментах^{8,9} были использованы сильно разбавленные растворы конгенов ПХБ.

Схема 3



Аналогичная процедура с участием технической смеси Aroclor 1260, экстрагированной из ПХБ-содержащего объекта, успешно завершается через 9 ч, но выделение конечного бифенила затруднено из-за его адсорбции на поверхности Pd-катализатора.⁸

Полученный на полимерной матрице катализатор Pd/Fe, по данным исследования¹¹, проявляет высокую активность в восстановительном дехлорировании ПХБ 77 при комнатной температуре, но, несмотря на конверсию 100% исходного хлорароматического соединения, результатом реакции является смесь бифенила и низкохлорированных ПХБ. Отметим, что в работе¹¹ в качестве катализатора использован наноразмерный палладий.

Иная процедура приготовления Pd-катализатора предложена в статье¹². Первоначально после того, как в реакционной массе, состоящей из Fe, K₂PdCl₆, ПХБ, MeOH (или Me₂CO) и воды, *in situ* образуется Pd/Fe, начинается восстановительное дехлорирование ПХБ. Затем добавляют Mg, K₂PdCl₆ и гексан, а также внутренний стандарт ПХБ. При этом происходит образование Pd/Mg, и гидродеchlorирование ПХБ продолжается. По окончании процесса, по данным метода ГХ, кроме бифенила никаких продуктов реакции после экстракции гексаном не обнаружено. Авторами отмечено, что при катализе Pd(1%)/Mg выход бифенила, полученного из высокохлорированных ПХБ, уменьшается. Аналогичная тенденция проявляется в отсутствие в реакционной массе органических растворителей, способствующих сольubilизации исходных ПХБ в водном растворе. Потери бифенила могут быть связаны с летучестью низкомолекулярных продуктов, полученных из радикальных

интермедиатов, образовавшихся в результате восстановительного дехлорирования высокохлорированных ПХБ. Такой вывод следует из результатов исследований реакций технических смесей Aroclor 1221, Aroclor 1248 и Aroclor 1260. Однако конечные продукты не были выделены, а материальный баланс реакций был неполным.¹²

В работе¹³ сообщается о приготовлении серии катализаторов Pd/Mg, отличающихся содержанием Pd. Данные рентгеноструктурного анализа показали, что при способе получения, аналогичном использованному в работе¹², в общей массе Pd/Mg-катализатора возможно образование наноразмерных частиц палладия, что способствует улучшению гидродеchlorирования ПХБ и возможному снижению содержания палладия в составе катализатора. К сожалению, экспериментальные данные исследования¹³ относятся только к субстрату ПХБ 2. Обработка ПХБ 2 Pd/Mg-катализатором в водно-спиртовом растворе при комнатной температуре показала успешность процесса восстановительного дехлорирования. В экспериментах с серией катализаторов с содержанием палладия от 0.11 до 1.62% установлена линейная зависимость конверсии ПХБ 2 от содержания палладия в составе катализатора: чем больше содержание палладия в общей массе катализатора, тем выше конверсия ПХБ 2.

При использовании системы Pd(0.01%)/Mg для гидродеchlorирования ПХБ 3 и 2,2',3,3',4,4',5-гептахлорбифенила (ПХБ 170) в водно-метанольном растворе (10% MeOH) атомы хлора из субстратов полностью удаляются за 10 мин.¹⁴ Для Aroclor 1260 подобного эффекта не наблюдалось. Низкохлорированные ПХБ и бифенил, образовавшиеся в начале гидродеchlorирования Aroclor 1260, адсорбируются на поверхности катализатора, и реакция замедляется. В большей мере это относится к *орто*-замещенным ПХБ, которые требуют более жестких условий для восстановительного дехлорирования. Материальный баланс реакции с участием Aroclor 1260 по данной методике далек от 100%.

По аналогичной методике можно провести очистку почвы, загрязненной техническими ПХБ типа Aroclor при условии тщательной экстракции бифенила.¹⁵

Современные технологии позволяют осуществлять восстановительное дехлорирование посредством осмоса растворов ПХБ через мембраны, снабженные биметаллическими катализаторами на основе палладия и активных металлов.^{17,18}

В последние годы для снижения стоимости Pd-катализаторов «разбавляют» дорогой благородный металл более дешевыми активными и неактивными компонентами. Появились новые каталитические системы, способствующие гидродеchlorированию хлорароматических соединений. Примером может служить серия многокомпонентных Pd-катализаторов (PdFe₄/C, Pd₄Fe/C, Pd₄Fe₂/C и др.), позволяющих успешно осуществлять восстановительное дехлорирование полихлорбензолов и 2,4,8-трихлордибензофурана.¹⁹

Стремление исследователей использовать для восстановительного дехлорирования ПХБ наноразмерные Pd-катализаторы полностью оправдано, так как повышается эффективность процесса,^{5,8,11} понижается температура реакции и требуется меньшее количество катализатора. Однако даже при высокой конверсии исходных ПХБ не удается полностью выделить из реакционной массы продукты гидродеchlorирования из-за их адсорбции на поверхности твердых пористых структур катализаторов.

В заключение отметим, что альтернативой биметаллическим Pd-катализаторам могут стать более дешевые

Ag-содержащие катализаторы. Результаты исследования Ag(1%)/Fe для восстановительного дехлорирования полихлорбензолов представлены в работе²⁰.

2. Реакции в присутствии наночастиц железа

Преимущества применения наноразмерного железа для детоксикации почв и воды, загрязненных техническими ПХБ, подробно рассмотрены в обзоре²¹. В первую очередь отметим низкую стоимость и доступность наночастиц железа, их большую суммарную площадь поверхности, высокую реакционную способность, возможность получения *in situ*.

Анализ сравнительных экспериментальных данных, представленных в исследовании⁹, показал, что применение наночастиц железа (50 нм) и Pd/Fe в качестве катализаторов гидродехлорирования ПХБ 4, 3,4'-дихлорбифенила (ПХБ 13), 2,3,4-трихлорбифенила (ПХБ 21), ПХБ 44, 2,2',4,5'-тетрахлорбифенила (ПХБ 49) и ПХБ 77 приводит к однотипным результатам: продуктами восстановительного дехлорирования являются низкохлорированные конгенеры. Незначительное различие наблюдается в продолжительности процессов гидродехлорирования в присутствии наночастиц железа и Pd/Fe-катализатора.

Как и в случае палладия, наночастицы железа могут быть нанесены на инертные высокопористые носители. Для восстановительного дехлорирования 2,2',4,4',5,5'-гексахлорбифенила (ПХБ 153) используют Fe/C-катализатор.²² Гидродехлорирование ПХБ 153 при 350°C изучено в воздушной и инертной (N₂) атмосфере. Показано, что степень удаления хлора из ПХБ 153 больше, если реакция протекает в воздушной среде (30 мин). При этом продуктами реакций будут смеси тетра- и трихлорбифенилов, а конверсия исходного соединения достигает 99.9%. В атмосфере азота за 120 мин образуются только тетрахлорбифенилы, а конверсия исходного соединения составляет 97.1%. Пример успешного гидродехлорирования ПХБ на воздухе в присутствии наночастиц железа при очистке загрязненной почвы рассмотрен в работе¹⁶. Высокая каталитическая активность наноразмерных частиц железа в отношении ПХБ 209 отмечена в статье²³.

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

В этом разделе рассмотрены данные о редко используемых комплексных катализаторах металлов или их оксидов^{24–26} и о новых восстановительных системах.^{27, 28}

В статье²⁴ показана эффективность применения катализатора Ni—Mo/Al₂O₃ для гидродехлорирования дихлорбифенилов (290°C, H₂, 3 МПа). Авторы предположили, что реакция протекает через стадии образования монохлорированных бифенилов, а затем бифенила. Реакционная способность дихлорконгенов уменьшается в ряду



В условиях реакции максимальная конверсия для ПХБ 5 составляет 89%, для ПХБ 9 — 92%, для ПХБ 7 — 93%.

Комплексные катализаторы на основе TiO₂ использованы в исследованиях^{16, 25}. В работе¹⁶ проведено сравнение каталитической активности наночастиц железа и V₂O₅/TiO₂. По результатам гидродегалогенирования ПХБ 153 в одина-

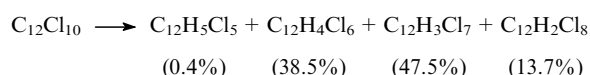
ковых условиях установлено, что используемые катализаторы равнозначны при проведении процесса на воздухе.

Предостерегающие данные опубликованы в статье²⁵. Авторами рассмотрено восстановительное дехлорирование 2,3,3',4',5,5'-гексахлорбифенила (ПХБ 162) и 2,2',3,4,4',5'-гексахлорбифенила (ПХБ 138) в присутствии каталитической системы V₂O₅/WO₃—TiO₂. Установлено, что в интервале температур от 150 до 200°C (10% O₂, 70% N₂, 20% H₂O, 2 ч) образуются токсичные ПХДФ. Следовательно, для эффективного восстановительного дехлорирования ПХБ 162 и ПХБ 138 необходима более высокая температура.

При использовании каталитической системы V—Ni—W в интервале температур 260–340°C при высоком содержании O₂ происходит полное окисление (сгорание) ПХБ и других хлорсодержащих супертоксичных веществ.²⁶

В работе²⁷ впервые сообщается о применении новой каталитической системы для очистки почвы, загрязненной Aroclor 1242. Основу катализатора составляет SmI₂, катион которого обладает свойствами восстановителя (Sm²⁺ → Sm³⁺). При гидродехлорировании ПХБ, протекающем в инертной атмосфере при комнатной температуре в водном растворе тетрагидрофурана (ТГФ) с добавлением координирующего агента (1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена, тетраметилгликоля, триэтиламина) полной конверсии технических ПХБ не наблюдалось. Наилучший результат (конверсия 100%) достигнут при 230°C в присутствии гексаметилфосфортриамида. Конечная смесь содержала бифенил, моно- и дихлорбифенилы. Авторы отметили, что продукты реакции готовы для дальнейшей биodeградации.

При использовании восстановительной системы NiCl₂—2,2'-бипиридил(или 1,10-фенантролин)—Zn гидродехлорирование ПХБ протекает эффективно, но при этом нельзя количественно удалить атомы хлора из молекул ПХБ.²⁸ На примере ПХБ 209 показано, что под действием данной системы с добавлением диметилформамида и воды (80°C, 6 ч) исходный хлорароматический продукт претерпевает превращения с образованием менее хлорированных бифенилов



Преимуществами восстановительной системы NiCl₂—2,2'-бипиридил(или 1,10-фенантролин)—Zn являются ее доступность, высокая эффективность гидродехлорирования ПХБ и воспроизводимость результатов. Это создает предпосылки для дальнейшего развития исследований процессов дехлорирования с участием данной каталитической системы, а также поиска новых восстановительных систем для деструкции ПХБ.

4. Реакции в присутствии гидридов, боргидридов и аломогидридов

За последнее десятилетие опубликовано немного новых работ по восстановительному дехлорированию ПХБ под действием гидридов и боргидридов. Применение только гидридов или боргидридов для гидродехлорирования ПХБ ограничено из-за дороговизны самих реагентов, их опасности и низкой скорости основной реакции при сравнительно низких температурах процесса.

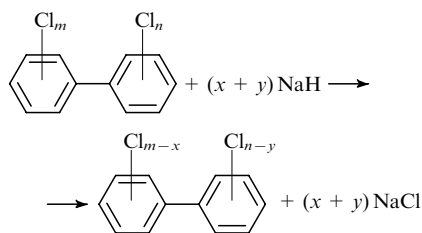
Так, при удалении хлора из смеси Aroclor 1016 под действием более чем шестикратного избытка NaBH₄ в

безводном диглиме (отношение боргидрид : диглим $\sim 1:4$) и температуре 162°C конверсия ПХБ 65% достигается за 180 ч.²⁹ В то же время при использовании тетраглима (отношение боргидрид : тетраглим $\sim 1:2$) при температуре 310°C за 2 ч достигается конверсия 99%. Эти примеры показывают неэффективность использования NaBH_4 для удаления атомов хлора из технических ПХБ. В полной мере это относится и к LiAlH_4 .³⁰

Гораздо эффективнее для гидродехлорирования хлорароматических соединений применять системы, содержащие наряду с гидридами или боргидридами соли металлов, способные восстанавливаться *in situ*. Следовательно, первоначально гидрид или боргидрид необходимы для восстановления катионов металлов и получения их в нульвалентном состоянии, а впоследствии сами металлы стимулируют выделение водорода из растворителей с подвижным атомом водорода. При этом снижается температура основного процесса восстановительного дехлорирования и увеличивается конверсия хлорароматических соединений. Сам процесс восстановительного дехлорирования под действием систем гидридов или боргидридов и солей металлов характеризуется высокой селективностью, а стадией, определяющей селективность, является окислительное присоединение арилгалогенида к катализатору — комплексу нульвалентного металла.^{30, 31}

Наиболее часто для целей гидродехлорирования ПХБ используют соли двухвалентного никеля. В работе³¹ показано, что обработка раствора ПХБ 15 в ТГФ коллоидной суспензией, заранее приготовленной взаимодействием раствора $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ в ТГФ со смесью NaH , ТГФ и Bu^tOH в инертной атмосфере, в нормальных условиях за 110 ч приводит к конверсии 93% и количественному выходу бифенила.

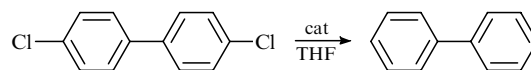
Аналогичный результат получен при дехлорировании дихлорсодержащих бифенилов (конверсия 99.9%) и трансформаторных масел, загрязненных ПХБ (конверсия 89.8%).³² Процесс восстановительного дехлорирования ПХБ проведен с использованием наноразмерного NaH , раствора $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ в Pr^iOH в инертной (аргон) атмосфере (68°C , 8 ч).



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

Высокая конверсия технической смеси ПХБ (Delor 103) установлена в работе³³ при использовании в качестве катализаторов пентандионатов двухвалентных никеля и кобальта в присутствии $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2$. При трехкратном избытке данного алюмогидрида, температуре 110°C , в среде толуола или в смеси минерального масла с толуолом, в атмосфере азота менее чем за 60 мин конверсия исходных ПХБ достигает 99.5%. Единственным продуктом реакции является бифенил (по данным метода ГХ — МС).

Для сравнения, в работе³¹ приведены данные об участии в реакции гидродехлорирования ПХБ 15 ацетилацетоната алюминия

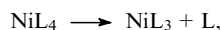


$$\text{cat} = \text{Bu}^t\text{OH}, \text{NaH}, \text{Al}(\text{acac})_3, \text{Ni}(\text{OAc})_2, \text{N}_2,$$

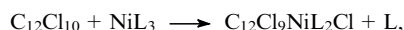
роль которого сводится к созданию на первом этапе кластерного соединения $\text{Ni}-\text{Al}$. По данным исследования³¹, размеры частиц кластера, созданного *in situ*, составляют ~ 10 нм. Влияние типа кластера и его размеров существенно сказывается на результатах восстановительного дехлорирования ПХБ 15: время реакции — 6 ч, конверсия — 100%, выход бифенила — 95%.

Не менее интересным представляется использование для целей гидродехлорирования ПХБ соединений никеля с фосфорсодержащими лигандами.³⁴ Процедура проведения процесса достаточно проста: раствор NiCl_2L_2 (L — фосфорсодержащий лиганд) в ТГФ вносится в реакционную смесь, содержащую боргидрид ($\text{NaBH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2$), ТГФ и ПХБ. Процесс протекает при температуре кипения растворителя, по окончании реакции продукты дехлорирования экстрагируются органическими растворителями. Однако, если применение такой восстановительной системы для гидродехлорирования индивидуальных низхлорированных конгенов эффективно, то для высокохлорированных, в том числе технических, ПХБ — неэффективно. Так, за 12 ч при восстановительном дехлорировании в присутствии каталитической системы на основе никеля конверсия ПХБ 3 и ПХБ 10 до бифенила составляет 99%. В аналогичных условиях за 6 ч конверсия ПХБ 209 составляет всего 65%, выход бифенила — 25%, а остаток продуктов реакции представляет собой смесь ди-, три- и тетрахлорированных бифенилов. Возможные пути образования хлорсодержащих продуктов в процессе гидродехлорирования ПХБ 209 при использовании указанной каталитической системы отражены следующими суммарными уравнениями:³⁴

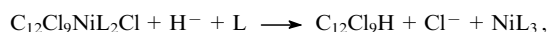
перемещение лиганда



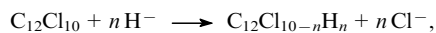
окислительное присоединение



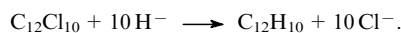
восстановительное элиминирование



частичное гидродехлорирование



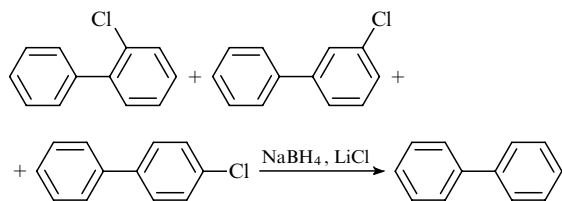
полное гидродехлорирование



Конверсия технических смесей ПХБ (Aroclor 1221, Aroclor 1232 и Aroclor 1254) в условиях реакции не превышает 75% за 6 ч, выход бифенила — 25–50%.³⁴

Высокой степени конверсии базовых ПХБ в условиях гидродехлорирования в присутствии боргидридов способствует также увеличение поверхности катализатора за счет его нанесения на пористые инертные носители. При обработке этанольно-толуольного раствора технической смеси ПХБ марки «Совтол-10» боргидридом (NaBH_4) в атмосфере водорода ($20-40^\circ\text{C}$, 3 ч) в присутствии катализатора Ni/C (или $\text{Ni}-\text{Pd}/\text{C}$) конверсия исходных ПХБ достигала 95%.³⁵ Выход бифенила не указан.

Неплохие результаты получены при использовании для целей гидродехлорирования смеси Agoclor 1016 системы $\text{LiCl}/\text{NaBH}_4$:²⁹ конверсия технических ПХБ, равная 99%, достигается при температуре 130°C в тетраглиме за 4 ч. Монохлорбифенилы ПХБ 2, ПХБ 3 и ПХБ 4 — полностью гидродехлорируются до бифенила в диглиме.



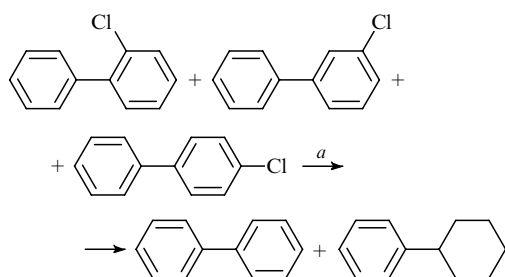
Авторами исследования²⁹ установлено, что полнота восстановительного дехлорирования ПХБ с применением каталитической системы $\text{LiCl}-\text{NaBH}_4$ зависит от природы растворителя и уменьшается в ряду

тетраглим > триглим > диглим.

Приведенные примеры показывают, что гидродехлорирование ПХБ гидридами или боргидридами в присутствии солей металлов — высокоэффективная, но трудоемкая и дорогостоящая технология, что не позволяет ее широко использовать для обезвреживания хлорароматических соединений — признанных СОЗ.

Данный раздел необходимо дополнить сведениями о применении никеля Ренея, в состав которого помимо прочих соединений входит и гидрид никеля.³⁶ Водород в этом катализаторе присутствует не только в виде аниона H^- . Учитывая относительно низкую стоимость никеля Ренея по сравнению со стоимостью описанных выше гидридов и боргидридов, а также возможность с его помощью проводить восстановительное дехлорирование в водной среде, можно предположить, что данный материал имеет неплохие перспективы для применения в качестве реагента гидродехлорирования ПХБ. К сожалению, в последнее время исследования такого типа реакций практически прекращены, возможно, из-за неполного извлечения продуктов реакции из реакционной массы.

В исследовании³⁷ изучено влияние никеля Ренея, приготовленного двумя разными способами, на полноту конверсии ПХБ 1, ПХБ 2 и ПХБ 3. Согласно первому методу (метод А), сплав $\text{Ni}-\text{Al}$ добавляли к смеси одного из конгенов ПХБ в щелочном растворе. Во втором случае (метод В) щелочной раствор вносили в смесь ПХБ, сплава $\text{Ni}-\text{Al}$ 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, количества никеля Ренея и температуры процесса.³⁷ В общем виде процесс гидродехлорирования трех конгенов ПХБ представлен ниже.



a — Ni-Ra , HO^- , H_2O .

По данным газохроматографического анализа, при использовании 5- и 10%-ных растворов NaOH при температуре реакции 90°C в условиях метода А и в случае 0.2%-ного раствора NaOH при 60°C в условиях метода В образуется исключительно бифенил. При использовании 1%-ных растворов KOH и CsOH при 90°C в условиях метода В можно получить фенилциклогексан (конверсия 100%). В остальных приведенных экспериментальных примерах наблюдается 100%-ная конверсия исходных ПХБ 1, ПХБ 2 и ПХБ 3, а результатами реакций гидродехлорирования являются смеси бифенила и фенилциклогексана с различными соотношениями этих веществ. В заключение отметим, что при попытке выделить продукты реакции не удалось полностью выделить бифенил и фенилциклогексан из реакционных смесей.

5. Реакции, протекающие под действием электромагнитного излучения

Наибольшая часть исследований влияния электромагнитного излучения посвящена изучению поведения отдельных конгенов ПХБ. Значительно меньше работ с использованием технических ПХБ и ПХБ-содержащих материалов. Причины столь заметного отставания второй группы исследований — изначально сложные смеси ПХБ, для которых требуются индивидуальные подходы к обезвреживанию каждого конгенера из-за различия их реакционных способностей, большие энергетические затраты на процессы с участием электромагнитного излучения, низкие скорости химических реакций, небольшие квантовые выходы и, зачастую, отсутствие 100%-ной конверсии ПХБ. Отметим, что наиболее быстро развиваются исследования фото- и радиационно-химического дехлорирования в присутствии соединений с подвижным водородом, что исключает образование высокомолекулярных соединений за счет новых связей $\text{C}-\text{C}$. При этом основными продуктами обработки ПХБ электромагнитным излучением являются бифенил и менее хлорированные ПХБ. Такой тип реакции можно отнести к восстановительному дехлорированию.

В основе данного метода лежит образование радикала $\text{Ar}^\cdot$; радикал генерируется из молекул среды под действием электромагнитного излучения. Стандартной средой для проведения гидродехлорирования ПХБ под действием электромагнитного излучения является водный раствор спирта (обычно $\text{Pr}^\cdot\text{OH}$) и щелочь. В данном случае спирт (а иногда углеводород) служит источником как радикалов, так и водорода, а само гидродехлорирование ПХБ протекает по радикально-цепному механизму, подробная схема которого представлена в обзоре¹.

Так, в продолжение своих выполненных ранее работ авторы исследования³⁸ расширили круг конгенов ПХБ для изучения их восстановительного дехлорирования под действием УФ-излучения (254 нм), источником которого была ртутная лампа, в растворе NaOH в $\text{Pr}^\cdot\text{OH}$. Ранее в аналогичных условиях было исследовано дехлорирование 3,3',4,5,5'-пентахлорбифенила (ПХБ 127) и показано, что процесс замещения атомов хлора на водород протекает последовательно через стадии образования тетрахлор-, трихлор-, дихлор-, монохлорбифенила и бифенила.³⁹ Смесь этих соединений обнаружена по окончании реакции.

В работе³⁸ изучено дехлорирование ПХБ 12, 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 атомов хлора в ароматических ядрах в *орто*-

положении. Установлено, что через 10 мин после воздействия на реакционную массу светом ртутной лампы наблюдалось изменение количественного состава исходных веществ. Выделенные смеси, кроме исходных ПХБ, содержали более низхлорированные ПХБ и бифенил. В случае ПХБ 78 бифенил не образуется (выход 0%), а результатом УФ-воздействия является смесь исходного ПХБ 78, двух трихлорзамещенных ПХБ, трех — дихлорированных и двух — монохлорированных. Наибольший выход бифенила (3.2%) и наивысшая конверсия исходных ПХБ (95.8%) достигнуты при использовании ПХБ 38.

Авторами работ^{38, 39} установлено, что в данных условиях восстановительному дехлорированию в первую очередь подвергаются арильные фрагменты с большим числом атомов хлора. Асимметричные конгенеры, в отличие от симметричных, дегидрогалогенируются быстрее, а в результате замещения атомов хлора на водород создаются более термодинамически устойчивые симметричные структуры. Изученные *орто*-незамещенные ПХБ обладают высокой реакционной способностью в условиях фотоиницирования за счет распределения π -электронной плотности ароматического кольца на атомах хлора в *пара*- и *мета*-положениях (схема 4).

Аналогичные выводы сделаны при изучении фотохимического гидродехлорирования ПХБ 5, 2,4',5'-трихлорбифенила (ПХБ 31), 2,2',5,5'-тетрахлорбифенила (ПХБ 52), ПХБ 77, 2,2',3,4,5'-пентахлорбифенила (ПХБ 87), ПХБ 126, ПХБ 138 и ПХБ 169 в гексане при облучении светом ртутной лампы.⁴⁰ Симметричные и копланарные (плоские, не имеющие атомов хлора в *орто*-положениях) ПХБ проявляют низкую реакционную способность; восстановительному деchlorированию наиболее подвержены атомы хлора в более замещенных арильных фрагментах; при гидродеchlorировании могут образовываться копланарные ПХБ, увеличивающие токсич-

ность результирующей смеси продуктов. При исследовании смешанных *орто*-, *пара*- и *мета*-замещенных ПХБ установлен следующий ряд реакционной способности:

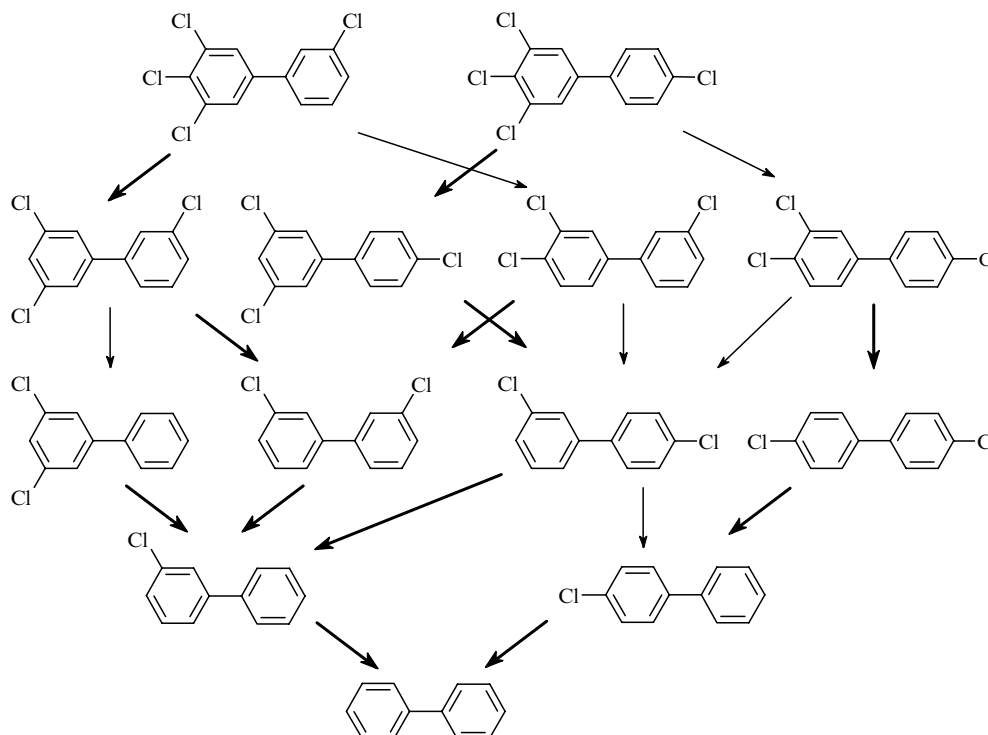


который является обратным по отношению к ряду реакционной способности, установленному для восстановительного дегалогенирования ПХБ в присутствии Pd-катализаторов. Высокую реакционную способность атомов хлора в *орто*-положении в аналогичных условиях (время реакции 1 ч) подтверждают данные исследования⁴¹. Отметим также, что ни один из конгенов ПХБ не трансформируется в бифенил,⁴⁰ что установлено на основании высокочувствительного метода ГХ–МС.

Незначительное количество бифенила ($<0.1\%$) обнаружено после фотоллиза ПХБ 169 в водном растворе Pr^+OH^- .⁴² Выводы о реакционной способности отдельных конгенов, использованных в работе⁴², полностью соответствуют заключениям исследований^{38–41}. В качестве уточнения следует добавить, что в условиях фотохимической реакции наиболее быстро, кроме *орто*-замещенных ПХБ, гидродехлорируются конгены, содержащие три соседних атома хлора в одном из ароматических фрагментов. По мнению авторов работы⁴², 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.

Известно, что для увеличения квантовых выходов фото-каталитических реакций широко применяют не только органические соединения, содержащие ОН-группы, но и неорганические вещества, способные генерировать высоко-активные интермедиаты из субстратов, удерживающихся на поверхности твердого катализатора вследствие адгезии.

Схема 4



На схеме темными стрелками указаны пути образования главных продуктов фотоллиза, более светлыми — продуктов, зарегистрированных в незначительных количествах.

Примером такого катализатора может служить TiO_2 , применявшийся для детоксикации сточных вод под действием ультразвука.¹ Активность поверхности TiO_2 в значительной мере зависит от способа подготовки катализатора, в частности от типа раствора для его протравливания. Успешность применения TiO_2 для фотохимического гидродехлорирования ПХБ 138 продемонстрирована в работе⁴³. Предварительно TiO_2 обрабатывают минеральной кислотой (HF), в качестве источника электромагнитного излучения используют ксеноновую лампу (150–900 нм). При анализе продуктов реакции установлено, что восстановительное дехлорирование ПХБ 138 протекает в 1.3–1.6 раза быстрее под действием излучения ксеноновой лампы, так как мощность такой лампы больше по сравнению с мощностью ртутного источника. В результате получается смесь менее хлорированных пента-, тетра-, три- и дихлорбифенилов: 2,2',4,4'-пентахлорбифенила (ПХБ 99), ПХБ 87, 2,3',4,4'-тетрахлорбифенила (ПХБ 66), ПХБ 49, 2,4,4'-трихлорбифенила (ПХБ 28), ПХБ 17 и дихлорбифенилов ПХБ 9, ПХБ 7. Характерной особенностью ПХБ 138 является предпочтительное удаление атомов хлора из *мета*-положения при фотохимическом воздействии.⁴³

В других условиях фотохимической реакции ПХБ 138 проявляет несколько иную реакционную способность. Авторы работы⁴⁴ использовали Et_2NH в качестве донора электронов; реакционную массу, находящуюся в водном растворе ацетона, облучали светом ксеноновой лампы (210–310 нм) от 0.5 до 8 ч. Установлено, что глубина гидродехлорирования ПХБ 138 зависит от времени экспозиции, а в результате фотохимической реакции образуется смесь менее хлорированных ПХБ: 2',3,4,4',5-пентахлорбифенил (ПХБ 123) и 2,2',3',4,5-пентахлорбифенил (ПХБ 97) обнаружены через 0.5 ч; 2,3',4',5-тетрахлорбифенил (ПХБ 70) и 2,3',4,5-тетрахлорбифенил (ПХБ 67) детектированы через 1 ч; 2',3,4-трихлорбифенил (ПХБ 33), ПХБ 29 и ПХБ 17 найдены через 2 ч и дихлорбифенилы ПХБ 12 и ПХБ 9 обнаружены через 3 ч. Первоначальным актом всей цепи гидродехлорирования ПХБ 138 в указанных условиях является гомолиз связи $\text{C}-p\text{-Cl}$.⁴⁴ Аналогичные выводы сформулированы для технических ПХБ, находящихся в трансформаторном масле.

Практически все приведенные литературные данные по сути сходны (при электромагнитном воздействии на различные ПХБ продуктами реакций являются менее хлорированные конгенеры), но различаются в деталях (состав продуктов фото- и радиационно-химического гидродехлорирования зависит от вида источника электромагнитного излучения, его мощности, длины волны, приложенного градиента электромагнитного поля, времени экспозиции, реакционной среды и т.д.).

Влияние типа растворителя на конверсию технических ПХБ, находящихся в составе жидкого диэлектрика, демонстрируют данные исследования⁴⁵. При фотолизе (254 нм) в ацетоне конверсия ПХБ составляет 34%, а в составе продуктов восстановительного дехлорирования обычный бифенил не обнаружен. При проведении той же реакции в среде Pr^iOH с NaOH за 60 мин достигнута конверсия 92%, сопровождающаяся образованием смеси бифенила, кватерфенила и продуктов конденсации бифенила с Pr^iOH .

В исследовании⁴⁶ показано, что в среде Pr^iOH и $(\text{Et})_3\text{N}$ под действием γ - или УФ-излучения конверсия ПХБ в составе трансформаторного масла за 120 ч составляет 90%. При замене $(\text{Et})_3\text{N}$ на KOH выход продуктов дехлорирования увеличивается. Убедительные доказательства благоприят-

ного воздействия KOH по сравнению с NaOH и NH_4OH на гидродехлорирование технических смесей ПХБ (Aroclogr 1254 и Aroclogr 1016) под действием γ -радиации в Pr^iOH представлены в работе⁴⁷.

Обезвреживание ПХБ, находящихся в воде, под действием γ - или УФ-излучения в присутствии Et_3N и спиртов приводит к конверсии технических ПХБ до 83 и 60% соответственно, что указывает на более высокую эффективность γ -радиации.⁴⁸ При воздействии γ -излучения на симметричный конгенер с низкой реакционной способностью — ПХБ 54, находящийся в трансформаторном масле, — его конверсия составляет 99%.⁴⁹

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 природных матриц.^{50–52} К таким нововведениям можно отнести как реакторы, изготовленные из пластмассовых материалов,⁵⁰ так и твердые вещества, имеющие пористую структуру.^{51, 52}

Так, сообщается⁵⁰ о новом типе фотохимического реактора, в котором вместо обычной кварцевой трубки используют пластиковый тор. По внешнему периметру тора расположены пять ультрафиолетовых ламп, внутри него — еще один источник УФ-излучения. На примере обезвреживания Aroclogr 1254 показано, что его гидродехлорирование в Pr^iOH и щелочи начинается раньше, чем добавляется необходимая для процесса вода.

В качестве твердого пористого материала, добавляемого к почве, загрязненной техническими ПХБ, с целью активизации обеззараживания используют гранулированный активированный уголь.^{51, 52} Применение такого углерода объясняется двумя причинами: во-первых, пористый углерод, поглощая микроволновое излучение, разогревается, что усиливает его активность как восстановителя, во-вторых, на ускорение гидродехлорирования ПХБ влияет их адсорбция из щелочного водно-спиртового раствора в заранее подготовленные (прогретые) 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 свидетельствуют о возможности удаления атомов хлора из ПХБ 29. Результат реакции — смесь три- и дихлорзамещенных ПХБ.

Использование микроволнового излучения для обеззараживания почвы объясняется облегчением десорбции технических ПХБ с пористых поверхностей природных матриц, что способствует эффективности дальнейших технологических операций.^{53, 54} В случае детоксикации трансформаторных масел применение микроволнового излучения необходимо для быстрого удаления продуктов реакции ПХБ за счет их летучести (испарения).

6. Реакции, протекающие в субкритических условиях

Под «субкритическими условиями» 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 — энергозатратный процесс, требующий сложного дорогостоящего оборудования. Следовательно, снизить себестоимость технологий, осу-

ществляемых в субкритических условиях, можно за счет удешевления реагентов — участников процесса.

Использование воды в субкритических условиях для восстановительного дехлорирования хлорароматических соединений — перспективный метод в отношении как материальных затрат, так и экологичности процесса. Добавим, что использование субкритической воды для обезвреживания ПХБ и ПХБ-содержащих материалов — достаточно «молодой» метод.

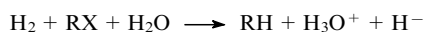
Восстановительное дехлорирование ПХБ в среде субкритической воды основано на процессах удаления атомов хлора из хлорароматических соединений металлом (обычно Fe) в водных растворах⁵⁵



X = Hal.

Эффективность такого гидродехлорирования низка вследствие малого времени контакта водорода, выделяющегося *in situ*, с ПХБ и быстрой коррозии поверхности железа с образованием на ней слоя оксидов, что делает недоступным оставшийся металл для реакции с водой.

Применение деаэрированной воды в субкритических условиях позволяет осуществить восстановительное дехлорирование ПХБ, в том числе технических, с высокой конверсией исходных субстратов⁵⁵



X = Hal.

В исследовании⁵⁶ представлены данные по гидродехлорированию ПХБ 3 активированным железом в среде субкритической воды (сверхкритические условия созданы при помощи оборудования 260D Syringe Pump, температура 250°C, давление не указано). В работе доказывалось, что эффективность удаления атомов хлора из ПХБ 3 зависит от природы активирующего агента и от размера частиц восстановителя. Предварительная обработка железа соляной кислотой позволяет получить высокоактивный реагент с размером частиц $\sim 10^{-6}$ м. При этом площадь поверхности железа увеличивается в 170 раз по сравнению с площадью первоначального реагента, в том числе из-за присутствия наноразмерных частиц металла. Другие минеральные кислоты такого эффекта не дают. При использовании активированного таким образом железа конверсия ПХБ 3 по данному методу ГХ–МС достигает 86%. Сведений об иных продуктах реакции в работе⁵⁶ не представлено.

Высокохлорированные конгенеры ПХБ в присутствии субкритической воды и железа полностью трансформируются в низкохлорированные ароматические соединения. Так, 2,2',3,3',4,4',5,6,6'-нонахлорбифенил (ПХБ 207) при 250°C и давлении 100 атм за 90 мин трансформируется в смесь ПХБ, начиная с моно- и заканчивая гептахлорбифенилами, с преимущественным содержанием тетрахлорированных конгенов.⁵⁵ Аналогичные результаты получены в исследованиях^{57, 58} на примере Aroclor 1260 (250°C, 10 МПа, 8 ч).

Железо — не лучший реагент для гидродехлорирования ПХБ в субкритической воде. Гораздо более активны Pb, Cu, Al и Zn.⁵⁹ Восстановительное дехлорирование Aroclor 1254 удается осуществить в присутствии меди (350°C, давление не указано, 1 ч, конверсия 99%) или алюминия (250°C, давление не указано, 18 ч, конверсия 95%). Во всех случаях результирующие смеси содержат набор низкохлорированных конгенов ПХБ, а реакционная способность металлов уменьшается в ряду



Иные маршруты реакций рассмотрены в исследованиях, в которых не использованы металлы.^{60, 61} В таких работах применяют либо H_2O_2 в смеси с MeOH, либо соразработители, содержащие и не содержащие кислород. Естественно, что в результате таких процессов в субкритических условиях могут образоваться как продукты гидродегалогенирования за счет атомов водорода воды и растворителей, так и продукты окисления. Например, конверсия ПХБ 77 под действием субкритической воды, содержащей MeOH и H_2O_2 (500°C, 25.3 МПа, 20.7 с), составляет 99.5%, при этом образуется смесь 3,3',4'-трихлорбифенила (ПХБ 35), 3,4,4'-трихлорбифенила (ПХБ 37), ПХБ 11, ПХБ 12, ПХБ 13, ПХБ 15, ПХБ 2, ПХБ 3, бифенила, CO и CO_2 .⁶⁰ Конверсия ПХБ 77 сравнима с конверсией тетрахлорбифенилов, присутствующих в Aroclor 1248.

Конверсия монохлорированных конгенов (ПХБ 1, ПХБ 2 и ПХБ 3) в субкритических условиях (500°C, 25 МПа) в присутствии соразработителя, не содержащего кислорода, составляет только 30%.⁶¹ В присутствии MeOH этот показатель возрастает до 97%, а результатом реакции является смесь бифенила, продуктов раскрытия ароматических циклов и последующего окисления — ацетофенона, бензальдегида, CO, CO_2 , HCl. По мнению авторов статьи⁶¹, реакционная способность монохлорированных конгенов увеличивается в ряду



В исследовании⁶² на примере ПХБ 52 и ПХБ 153 показана возможность превращений ПХБ под действием K_2CO_3 в субкритической воде (500°C, 3 ч). В условиях реакции оба конгенера подвергаются высокотемпературной деструкции с образованием метана, бензола, толуола, этилбензола, ацетона и углеводородов с длиной цепи $\geq \text{C}_3$. Отметим, что основной вклад в содержание продуктов реакции вносит метан. Упаренные фракции полученных смесей (кроме газобразных продуктов) содержат <4% нетрансформированных ПХБ. Для сравнения рассмотрим пример очистки почвы от примесей ПХБ с использованием NaHCO_3 и воды (335°C, 1 ч, процесс проводили в автоклаве).⁶³ Здесь основные продукты реакции — низкохлорированные ПХБ, конверсия исходных загрязнителей составляет 99.79%. В обоих случаях выделившийся в любом виде хлор связывается в неорганические хлориды.

Технические смеси ПХБ (Aroclor 1242, Aroclor 1248) эффективно, но не количественно, дехлорируются с использованием суперкритического CO_2 , который служит транспортным средством хлорароматических субстратов для перемещения через колонку, наполненную нульвалентным металлом или сплавом двух нейтральных металлов.⁶⁴ При этом конверсия ПХБ зависит от типа металла, температуры

и давления. Активность металлов в процессе восстановительного дехлорирования ПХБ в среде сверхкритического CO_2 уменьшается в ряду



а наивысшая конверсия хлорароматических субстратов достигается при 400°C и давлении $\ll 300$ атм. Отметим, что эффективность такого гидродехлорирования зависит также от природы растворителей: при использовании смеси диглима и воды результаты хуже, чем при использовании смеси диглима и ацетона. По данным метода ГХ–МС, с помощью биметаллической пары Ag/Fe можно дехлорировать Agoclor 1242 (конверсия превышает 99.5%), при этом среди продуктов реакции регистрируются ПХБ 1, ПХБ 7 и/или ПХБ 10, метилбифенилы, диметилбифенилы, толуол и эфиры фталевой кислоты.

Аналогичная методика восстановительного дехлорирования ПХБ 209 в среде субкритического CO_2 в сравнительно мягких условиях представлена в работе⁶⁵ (H_2 , 70°C , 0.5 ч, 0.69 МПа), катализатор — $\text{Pd}(5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$. Наблюдается дегароматизация исходного продукта; в результате реакции образуется дициклогексил с количественным выходом (96.9%).

Восстановительное дехлорирование и окисление ПХБ в субкритических условиях — трудоемкая и энергозатратная технология. Однако приведенные выше результаты показывают перспективность дальнейших исследований в этой области. Тем более что при обезвреживании ПХБ-содержащих материалов в таких условиях можно полностью извлечь продукты их превращения из загрязненной матрицы.

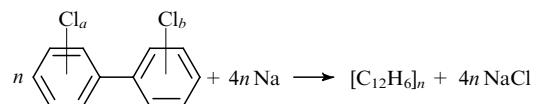
III. Заместительное дехлорирование

1. Дехлорирование под действием щелочных и щелочноземельных металлов и их оксидов

В предыдущем разделе рассмотрены методы химических превращений ПХБ, в результате которых образуются новые связи $\text{C}—\text{H}$ вместо связей $\text{C}—\text{Cl}$ в ароматической структуре субстрата. При этом целевым продуктом был незамещенный бифенил. В данной главе приведены сведения о методах, позволяющих генерировать новые связи, отличные от связей $\text{C}—\text{H}$, с образованием продуктов более глубокого восстановления ПХБ.

Среди технологических методов обезвреживания ПХБ интерес для исследователей представляет использование дисперсного щелочного металла (Na), на поверхности которого протекает основной процесс.^{66, 67} Параллельно дехлорированию в реакционной массе также протекают полимеризационные процессы. В отсутствие растворителей с подвижной связью $\text{C}—\text{H}$ (доноров водорода) дехлорирование ПХБ под действием натрия реализуется по типу реакции Вюрца. В присутствии таких растворителей образовавшиеся арильные радикалы вовлекаются в цепь новых превращений.¹

Отметим, что опубликованные результаты, посвященные данному методу, относятся к обезвреживанию как ПХБ-содержащих масел, так и отдельных конгенов. Например, исследование дехлорирования конденсаторных масел с содержанием ПХБ от 10 до 30% показало, что с увеличением концентрации ПХБ температура их взаимодействия с натрием должна быть повышена с 60 до 120°C .⁶⁶ При этом растворителем служит само конденсаторное масло. Реакция протекает в инертной атмосфере, продуктом является полимер, не содержащий атомов хлора.



$$a + b = 4.$$

Изучив маршруты реакций на примерах отдельных конгенов, авторы работы⁶⁷ уточнили возможные пути получения полимерных продуктов. При исследовании взаимодействий девяти конгенов с дисперсным натрием в среде гексадекана в атмосфере азота установлено, что в каждом случае образуются смеси двух соединений — $\text{C}_{40}\text{H}_{54}$ и $\text{C}_{56}\text{H}_{86}$. По мнению авторов, такие брутто-формулы могут быть у продуктов, полученных в результате сочетания радикалов на основе гексадекана (или двух таких радикалов) и двух радикалов, образованных из фенилциклогексилгексадиена. Во всяком случае конверсия реактантов является полной, хлорированных продуктов (кроме NaCl) не обнаружено. Также показано, что при 60°C дехлорирование конгенов протекает значительно медленнее, чем при 160°C . Отметим, что порядок удаления атомов хлора из структуры конгенов ПХБ является индивидуальным. Большей склонностью к дехлорированию в данных условиях обладает наиболее замещенный атомами хлора фенильный фрагмент ПХБ. Причем атом хлора, находящийся между двумя другими атомами хлора, оказывается наиболее реакционноспособным благодаря суммарному электронному эффекту обоих соседних атомов хлора. Так, в случае 2,3',4,4',5-пентахлорбифенила (ПХБ 118), ПХБ 153, ПХБ 209 и др. наибольшей способностью к дехлорированию обладают атомы хлора, находящиеся в *para*-положении, меньшей — в *ortho*-, наихудшей — в *meta*-положении.

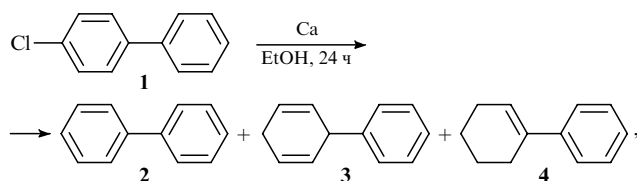
Вывод о предпочтительном вовлечении во взаимодействие атомов хлора в *para*-положении в структуре ПХБ сделан также в работе⁶⁸, в которой описана реакция ПХБ 153 со сплавом $\text{K}—\text{Na}$ в бензоле или циклогексане в инертной атмосфере. Первенство атомов хлора в *para*-положении объясняется стерическим фактором: данные атомы более доступны для дехлорирования сплавом $\text{K}—\text{Na}$. Авторами отмечено, что в результате реакции получается смесь бифенила, циклогексилбензола и дициклогексила, содержание которых зависит от начальной температуры дехлорирования ПХБ 153. Концентрация в смеси остаточных ПХБ, образовавшихся в результате ступенчатого дехлорирования, находится на уровне $10^{-4}\%$.

Результат дехлорирования ПХБ под действием щелочноземельного металла (Ca), как и в случае со щелочными металлами, зависит главным образом от температуры процесса и типа растворителя. При очистке конденсаторного масла от ПХБ (40 мас.%) трехкратным избытком кальция при 600°C в тетраглиме в инертной атмосфере происходит полная деструкция ПХБ (конверсия 99.95%).⁶⁹ Основными продуктами дехлорирования являются CaCl_2 и атомарный углерод.

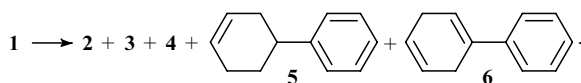
Дехлорирование ПХБ под действием кальция в мягких (нормальных) условиях в EtOH позволяет не только эффективно удалять атомы хлора, но и получать ряд химических соединений.^{70, 71} В данном случае растворитель (EtOH) выступает в роли как источника водорода, так и реагента, удаляющего CaCO_3 -покрытие с поверхности кальция, образовавшееся под действием диоксида углерода атмосферного воздуха;⁷⁰ после удаления покрытия дехлорирование ПХБ продолжается. Об этом свидетельствуют следующие результаты: по данным метода ГХ–МС, конверсия ПХБ, находя-

щихся в маслах, и индивидуальных конгенов составляет от 99.45% (см.⁷⁰) до 99.96% (см.⁷¹).

По результатам идентификации продуктов реакции с кальцием авторы исследования⁷¹ предложили следующую схему превращения ПХБ 3:



в работе⁷⁰ этот результат уточнен



Разнообразие химических соединений, образующихся при дехлорировании ПХБ, объясняется множеством каналов образования арильных ион-радикалов, «стремящихся» к стабилизации за счет быстрого разрыва связи C—Cl.⁷⁰ Благодаря сравнительно сильному электроноакцепторному эффекту атомов хлора дехлорированию в первую очередь подвергаются ПХБ с большим числом таких атомов.

Успешное дехлорирование технических ПХБ осуществляется при использовании смесей активных металлов с неактивными компонентами. В исследовании⁷² 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 колонку смеси экстрагированных ПХБ (Delor 103) или ПХБ без растворителя при температуре 260 или 340°C происходит эффективное удаление атомов хлора из базовых смесей (конверсия 87.6 и 99.9% соответственно) с преимущественным образованием бифенила. Остатки продуктов реакции представляют собой смеси моно-, ди-, трихлорбифенилов и бифенилена, образовавшегося по реакции Ульмана из *o*-дихлорзамещенных бифенилов.

В целом развитие методов дехлорирования ПХБ под действием щелочных и щелочноземельных металлов не вносит коренных изменений ни в методики проведения, ни в результаты процессов. Удаление атомов хлора под действием натрия, калия или кальция остается дорогостоящей и опасной технологией. При очистке масел, загрязненных ПХБ, кроме дехлорирования хлорароматических продуктов необходимо полностью извлекать продукты реакции, а сами масла должны быть инертными по отношению к щелочным и щелочноземельным металлам. В противном случае дальнейшая эксплуатация очищенных от ПХБ материалов невозможна из-за снижения их качества.¹

В заключение отметим, что оксиды щелочных и щелочноземельных металлов также являются активными реагентами для удаления атомов хлора из ПХБ. Их себестоимость в отличие от себестоимости чистых металлов сравнительно низка, что позволяет использовать такие оксиды для обезвреживания технических ПХБ. Наиболее доступны для этих целей CaO и MgO.^{73, 74}

Запатентован⁷³ перспективный способ обезвреживания технических ПХБ («Совтола-10»). Предложено первоначальное взаимодействие технических ПХБ с трехкратным избытком CaO либо с водорастворимыми сульфокислотами

кальция (или магния). В результате экзотермической реакции образуется гидрофобный порошкообразный продукт — дифенилгипохлорит либо дифенилсульфохлорит кальция (или магния). Для большего связывания полученные вещества обрабатывают битумом из расчета 150–200 г на 1 кг дифенилгипохлорита (дифенилсульфохлорита) кальция (или магния). Заблокированные таким образом продукты готовы к захоронению. Проверка, проведенная спустя 8 месяцев, показала отсутствие ретрансформации ПХБ из конечных веществ.⁷³

Конверсия технических ПХБ, равная ~10%, наблюдается при их взаимодействии с CaO, SiO₂, TiO₂, Fe₂O₃ или смесями этих оксидов без доступа кислорода при 800–1000°C в присутствии графита или угля.⁷⁴ При этом происходит полная минерализация ПХБ, а главными составляющими конечных смесей реакции являются H₂, CH₄ и CaCl₂.

2. Нуклеофильное замещение ароматически связанного атома хлора

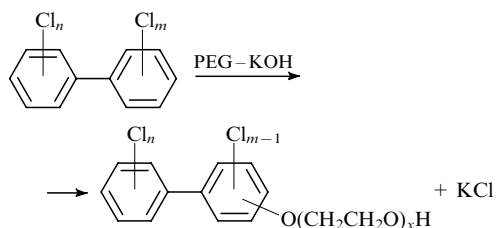
а. Реакции полихлорбифенилов с алкоглятами

С помощью реакций нуклеофильного замещения можно лишь частично удалять атомы хлора из молекул субстратов. Взаимодействия ПХБ с алкоглятами щелочных металлов протекают по механизму нуклеофильного замещения ароматически связанных атомов хлора на алкоксигруппы и относятся к неструктурным методам, сохраняющим структуру бифенила. Преимущества данной методики — простота осуществления обмена атомов хлора на алкоксизаместители и универсальность (метод широко используется для детоксикации почв, шламов, сточных вод и для очистки ПХБ-содержащего оборудования); недостатки — быстрый износ оборудования (из-за агрессивности реакционных сред) и необходимость нейтрализации щелочных отходов. Тем не менее возвращение исследователей к проблематике обезвреживания ПХБ алкоксидами щелочных металлов свидетельствует о перспективности использования данного метода для уменьшения токсичности базовых ПХБ за счет снижения количества атомов хлора в их молекулах и предподготовки технических ПХБ для возможной биодegradации.

Удобный метод очистки поверхности трансформаторов от остатков ПХБ, представленный в исследовании⁷⁵, развит в работах^{76–85}. Его суть состоит в обработке остатков технических ПХБ, находящихся внутри трансформатора, смесью КОН и высших полиэтиленгликолей (ПЭГ) при 100°C в течение 2 ч. Результатом такого воздействия на ПХБ является образование продуктов замещения некоторого количества атомов хлора на полиэтиленгликольные группы. Последующее удаление твердых воскообразных соединений со стенок трансформатора не представляет сложности. Учитывая, что конечные смеси хорошо растворяются в воде, их следовые количества могут быть удалены водой. Вопрос о реакционной способности технических ПХБ в работе⁷⁵ не рассматривался.

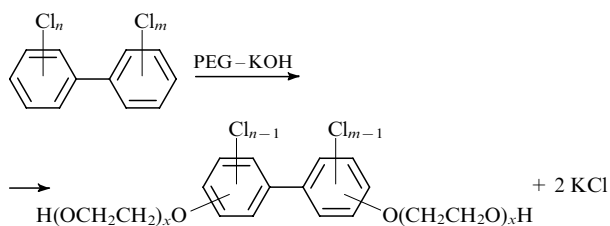
Позднее авторами исследования⁷⁶ при удалении следов технических ПХБ из диэлектрических масел под действием КОН и ПЭГ-400 при 110°C установлено, что реакционная способность конгенов, содержащих в молекуле 5–7 атомов хлора, значительно выше, чем реакционная способность три- и тетрахлорированных конгенов ПХБ. Также отмечено влияние соотношений КОН:ПЭГ и ПЭГ:диэлектрическое масло на конверсию ПХБ.⁷⁶ Оптимальными условиями процесса замещения атомов хлора в ПХБ на алкоксигруппы, по

мнению авторов, являются следующие: отношение КОН:ПЭГ равно 2,0, отношение ПЭГ:диэлектрическое масло равно 0,2, время реакции — 5 ч. При этом достигается конверсия ПХБ 99,8%.

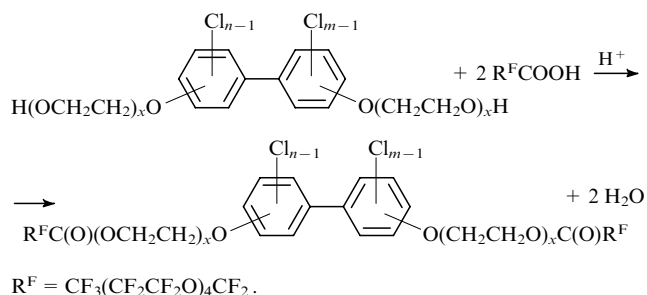


Необходимо учесть, что эта схема не отражает восприимчивости отдельных конгенов ПХБ к замещению, а объектом анализа конечных смесей реакции ПХБ с КОН и ПЭГ-400 являются экстрагированные смеси непрореагировавших конгенов. На основании анализа хроматограмм авторами исследования⁷⁶ сделан вывод о замещении одного атома хлора на полиэтиленгликолятную группу. Кинетика данного процесса изучена в работе⁷⁷.

Процесс замещения двух атомов хлора на остатки ПЭГ, обоснованный данными элементного анализа, рассмотрен в работах^{78–80}. Исследование выполнено с применением технической смеси ПХБ марки «Совол».

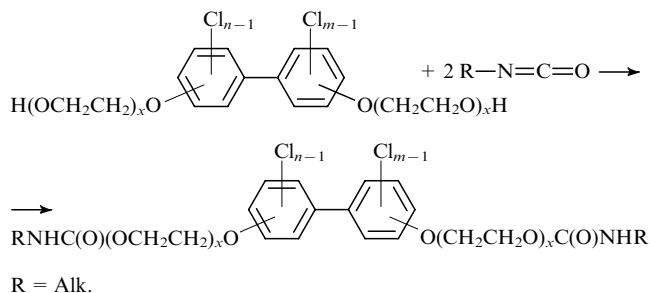


При использовании ПЭГ в качестве реагента и растворителя предполагается более глубокое дехлорирование ПХБ за счет катализирующего действия ПЭГ, облегчающего замещение атомов галогенов на алкоксигруппы.⁸⁶ Запатентованы^{81,82} методы получения продуктов химических превращений технической смеси ПХБ марки «Совол» под действием различных ПЭГ и щелочей (120–140°C, 3–5 ч), а также способы применения этих продуктов в качестве промежуточных соединений для производства смазочных масел, антиадгезионных и антифрикционных композиций. Соединения, являющиеся объектами патента⁸², представлены ниже.



С целью полной детоксикации техногенных отходов продукты модификации технических ПХБ подвергают дальнейшим химическим превращениям. Реализованный в патенте⁸³ подход к химической переработке конденсаторного диэлектрика («Трихлорбифенила») и трансформаторной жидкости («Совола» или «Совтола-10») заключается в обработке технических ПХБ смесью гидроксилсодержащих

соединений (ПЭГ, глицерина, сахарозы, триэтаноламина, полиэфиров, полиолов) и $\text{RN}=\text{C}=\text{O}$ при температуре 25–50°C. После охлаждения реакционной массы до комнатной температуры содержимое реактора сливают в специальные формы, в которых оно застывает. При этом образуется твердый органический гидрофобный продукт — хлорид бифениламиноизоцианата. Дополнительных сведений о строении полученных соединений авторами не представлено. Однако можно предположить, что первоначально происходит взаимодействие ПХБ с полигидроксипроизводными, а затем свободные группы OH вовлекаются в реакцию с изоцианатами.



Преимущество этого метода — перевод жидких техногенных отходов в твердые. Полнота дехлорирования ПХБ дополнительно доказана исследованием хлорида бифениламиноизоцианата на предмет ретрансформации ПХБ из продукта реакции по истечении длительного (8 мес.) срока. Установлено, что остаточные количества ПХБ, найденные после реакции и спустя несколько месяцев, находятся на одном уровне и соответствуют норме — не более 50 мг на 1 кг сухого вещества. При этом конверсия исходного ПХБ составляет 99,999%.

Исследования химических превращений ПХБ под действием ПЭГ и щелочей показали возможность модификации этой методики. С целью ускорения дехлорирования в реакционную смесь добавляют нещелочной металл, например Al.^{84,85} Такую методику применяют для очистки объектов, загрязненных техническими ПХБ.

При детоксикации трансформаторного масла, содержащего Aroclor 1242, Aroclor 1254 и Aroclor 1260, смесью Al, КОН и ПЭГ-600 (100°C, 2 ч) установлено, что степень дехлорирования достигает 78% с полной конверсией конгенов, в молекулах которых содержатся 7–9 атомов хлора.⁸⁴ При увеличении температуры и времени процесса (до 150°C, 4 ч) степень удаления атомов хлора достигает 99,99%. В условиях реакции нуклеофильному замещению не подвержены дихлорбифенилы, содержащиеся в малых количествах.

Аналогичный результат получен при очистке трансформаторного масла от примесей ПХБ из смесей Aroclor 1242 и Aroclor 1254 с использованием ПЭГ с молекулярной массой ≥ 6000 (100°C, 2 ч).⁸⁵ По окончании процесса проведен анализ экстракта, содержащего непрореагировавшие ПХБ, установлено наличие в нем следовых количеств ди-, три- и тетра-хлорбифенилов.

Отсутствие полной конверсии ПХБ в процессах нуклеофильного замещения ароматически связанных атомов хлора на алкоксигруппы обусловлено различной реакционной способностью конгенов. Для установления этого показателя необходима полная идентификация всех компонентов начальной смеси технических ПХБ и конечного состава продуктов алкоксилрования.

Исследование реакционной способности конгенов выполнено с использованием государственного стандартного образца (ГСО 7821–2000), разработанного на базе

Таблица 1. Основные конгенеры технической смеси полихлорированных бифенилов «Совол». ^{87, 88}

Номер ПХБ ^a	Положения атомов хлора	Номер ПХБ ^a	Положения атомов хлора
33	2', 3, 4	101	2, 2', 4, 5, 5'
28	2, 4, 4'	99	2, 2', 4, 4', 5
52	2, 2', 5, 5'	97	2, 2', 3', 4, 5
49	2, 2', 4, 5'	87	2, 2', 3, 4, 5'
47	2, 2', 4, 4'	85	2, 2', 3, 4, 4'
44	2, 2', 3, 5'	110	2, 3, 3', 4', 6
41	2, 2', 3, 4	82	2, 2', 3, 3', 4
64	2, 3, 4', 6	149	2, 2', 3, 4', 5', 6
74	2, 4, 4', 5	118	2, 3', 4, 4', 5
70	2, 3', 4', 5	153	2, 2', 4, 4', 5, 5'
66	2, 3', 4, 4'	132	2, 2', 3, 3', 4, 6'
95	2, 2', 3, 5', 6	105	2, 3, 3', 4, 4'
91	2, 2', 3, 4', 6	138	2, 2', 3, 4, 4', 5'
56	2, 3, 3', 4'	128	2, 2', 3, 3', 4, 4'
60	2, 3, 4, 4'	156	2, 3, 3', 4, 4', 5

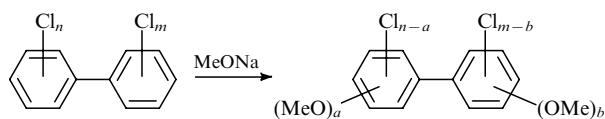
Примечание. Конгенеры смеси «Совол» перечислены в порядке их элюирования со слабополярной колонки НР-5.

^a В соответствии с номенклатурой ИЮПАК.

ПХБ технической смеси «Совол». ^{87, 88} Установлено, что «Совол» включает свыше 30 компонентов, суммарное содержание которых следующее: тетрахлорбифенилы — ~20%, пентахлорбифенилы — >50%, гексахлорбифенилы — ~20%, 1,2,4-трихлорбензолы — ~10%; наименьшее содержание (следовые количества) трихлор- и гептахлорбифенилов. Конгенеры ПХБ, составляющие техническую смесь «Совол», указаны в табл. 1.

Для выяснения реакционной способности конгенов в реакциях алкоксирования исследовано взаимодействие «Совола» с MeONa в безводных условиях ⁸⁹ и со смесью КОН и EtOH. ^{90, 91} Обе реакции проведены в диметилсульфоксиде. Положительной стороной исследований ^{89, 90} является возможность анализа (методом ГХ–МС) всей конечной смеси продуктов по сравнению с производными ПЭГ. ^{76–80}

Количественная обработка хроматографических данных для смесей, выделенных после реакции



$$n + m = 3 - 6; a + b = 1 - 3,$$

показала, что реакционная способность конгенов смеси «Совол» возрастает с увеличением содержания хлора в их составе. ⁸⁹

Гексахлорбифенилы (ПХБ 149, ПХБ 153, ПХБ 138, ПХБ 128) вступают в реакцию с MeONa при сравнительно низкой температуре (60°C) с образованием преимущественно монометоксипроизводных (брутто-формула $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_5\text{OMe}$). При повышении температуры процесс образования метоксипроизводных приобретает более глубокий характер и, начиная с температуры 150°C, производные состава $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_5\text{OMe}$ уже не регистрируются, а результатом взаимодействий являются диметоксипроизводные ($\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_4(\text{OMe})_2$) и триметокситрихлорбифенилы ($\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_3(\text{OMe})_3$) с преобла-

данием первых. При этом исходные гексахлорбифенилы не детектируются.

Увеличение реакционной способности при повышении температуры также наблюдается в случае пентахлорбифенилов (см. табл. 1). Из них преимущественно образуются моно- ($\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_4\text{OMe}$) и диметоксипроизводные ($\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_3(\text{OMe})_2$), а триметоксидихлорбифенилы ($\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_2(\text{OMe})_3$) обнаружены в незначительных количествах. Большей реакционной способностью обладают ПХБ 85, ПХБ 99, ПХБ 105 и ПХБ 118, в молекулах которых атомы хлора занимают оба *para*-положения.

Тетрахлорбифенилы в данной реакции характеризуются относительно низкой реакционной способностью с преимущественным образованием монометоксипроизводных ($\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{OMe}$). В незначительных количествах обнаружены также диметоксидихлорбифенилы ($\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_2(\text{OMe})_2$). Сравнительно высокой реакционной способностью отличаются ПХБ 47, ПХБ 60, ПХБ 66, ПХБ 74, содержащие два атома хлора в *para*-положениях; меньшей — ПХБ 41, ПХБ 49, ПХБ 64, ПХБ 70, содержащие один атом хлора в *para*-положении. Тетрахлорбифенилы ПХБ 52 и ПХБ 44, не содержащие атомов хлора в *para*-положении, в условиях реакции оставались неизменными. Трихлорбифенилы ПХБ 28 и ПХБ 33, содержащие один атом хлора в *para*-положении, только частично образуют монометоксипроизводные ($\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_2\text{OMe}$).

Таким образом, при взаимодействии смеси «Совол» с MeONa в безводных условиях (170°C, 25–120 мин, ПХБ : MeONa = 1 : 4) в диметилсульфоксиде не происходит полной конверсии базовых техногенных загрязнителей (ПХБ). Этот вывод справедлив и в случае применения других апротонных растворителей (диметилформамида, сульфолана и *N*-метил-2-пирролидона). Похожий результат представлен в статьях ^{90, 91}. Авторами показано, что взаимодействие смеси «Совол» с КОН в водном EtOH протекает в две стадии: первоначально образуются этоксипроизводные ПХБ, которые в ходе процесса превращаются в гидроксипроизводные. По данным метода ГХ–МС установлено, что в условиях реакции трихлорбифенилы образуют только этоксидихлорбифенилы; тетрахлорбифенилы — этокситрихлор-, диэтоксидихлор- и гидрокситрихлорбифенилы. Продуктами взаимодействия пентахлорбифенилов являются моноэтокси-, диэтокси-, триэтокси-, моногидрокси-, гидроксидиэтоксипроизводные. Гексахлорбифенилы преимущественно превращаются в гидроксидиэтоксипроизводные. Как и в исследовании ⁸⁹, в работах ^{90, 91} установлено, что некоторые три- и тетрахлорзамещенные конгенеры в условиях реакции остаются неизменными.

Увеличение длины и разветвленности алкоксигрупп также влияет на реакционную способность конгенов ПХБ, уменьшая их функционализацию. ^{92, 93} Так, конверсия «Совола» в реакции со смесью PrOH и КОН в присутствии воды ниже, чем в случае EtOH, но выше, чем при использовании Pr^tOH. При переходе от BuⁿOH к Bu^sOH и Bu^tOH конверсия конгенов смеси «Совол» также уменьшается, а в случае Bu^tOH никаких продуктов превращения ПХБ не обнаружено.

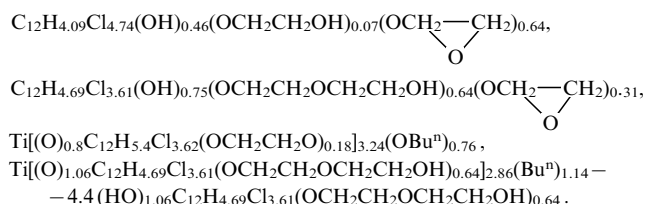
Закономерности, установленные при изучении процессов нуклеофильного замещения ароматически связанных атомов хлора в конгенерах ПХБ на алкоксигруппы, полностью подтверждают выводы других разделов данного обзора: наиболее реакционноспособны соединения с наибольшим числом атомов хлора в молекуле; наименьшей склонностью к

любимым видам взаимодействия обладают конгенеры с наименьшим числом электроноакцепторных заместителей.

б. Гидролиз

Результаты, аналогичные описанным выше, получены при исследовании гидролиза смеси «Совол». ⁹⁴ Гидролиз конгенов ПХБ этой смеси проведен раствором КОН в ДМСО и воде. Анализ выделенных после реакции продуктов показал, что некоторые тетрахлорбифенилы (ПХБ 52, ПХБ 47, ПХБ 44) не подвергаются гидролизу, а ПХБ 49 и ПХБ 70 реагируют не полностью. Сигналы исходных пента- и гексахлорбифенилов на хроматограммах не зарегистрированы. Основные продукты реакции — моногидроксиполхлорбифенилы. В целом реакционная способность конгенов ПХБ смеси «Совол» уменьшается при переходе от гекса- к тетрахлорбифенилам.

Получаемые гидроксипроизводные ПХБ можно далее переводить в глицидные эфиры и титанаты, которые можно использовать для получения практически полезных материалов, например компонентов эпоксидных композиций. ^{95–97}



Следует отметить, что глицидные производные применяют в качестве активных разбавителей, а титанаты — в качестве отвердителей эпоксидных составов

Проведены термомеханические исследования отвержденных эпоксидных композиций, получены данные об их термоокислительной деструкции, измерена удельная ударная вязкость и определена прочность склеивания ими стали. По результатам исследований сделан вывод, что глицидные и титаносодержащие производные ПХБ могут быть использованы для получения эпоксидных полимеров — нерастворимых, пространственно сшитых стеклообразных высокомолекулярных соединений, способных в области температур 40–250°С проявлять высокоэластические свойства. Данные полимеры обеспечивают достаточно высокий уровень тепло- и термостойкости, а также хорошие механические свойства. Токсикологические исследования полученных полимерных продуктов не проводились.

в. Замещение атомов хлора на атомы фтора

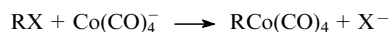
Теоретически лучший способ обезвреживания ПХБ по механизму нуклеофильного замещения — полная замена атомов хлора на атомы фтора. При этом токсичность конечных продуктов потенциально сводится к минимуму, а их диэлектрические свойства могут соперничать с аналогичными свойствами ПХБ. Однако исследования по превращению технических ПХБ во фторорганические производные в условиях нуклеофильного замещения атомов хлора на атомы фтора практически приостановлены из-за низкой конверсии исходных субстратов. Запатентован ⁹⁸ метод фторирования трихлорбифенила («Совола» пластификаторного) и «Совола» под действием фторидов рубидия, цезия, калия и натрия. Процесс можно осуществлять как в открытой системе с применением апротонных биполярных раствори-

телей (диглима, ДМФА, ДМСО, тетраметилсульфона), так и в автоклаве при температурах от 100 до 400°С. Максимальная конверсия (75%) достигнута при использовании «Совола» и KF (без растворителя, 10 атм, 380–400°С), при этом получена смесь, содержащая широкий набор фторхлорпроизводных ПХБ.

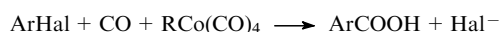
г. Карбонилирование

Перечисленные в данном разделе химические процессы с участием ПХБ и различных нуклеофильных соединений подтверждают известный факт низкой реакционной способности неактивированных арилхлоридов в реакциях нуклеофильного замещения. Карбонилирование ПХБ также можно отнести к процессам не полного, а лишь частичного дехлорирования.

В последние годы появились каталитические системы на основе модифицированного карбонила кобальта, позволяющие осуществлять превращения ПХБ в сравнительно мягких условиях (~60°С, 0.1 МПа). ⁹⁹ При этом истинными катализаторами реакции карбонилирования являются алкил-кобальткарбонильные комплексы, образованные *in situ* из тетракарбонилкобальт-аниона и активатора.

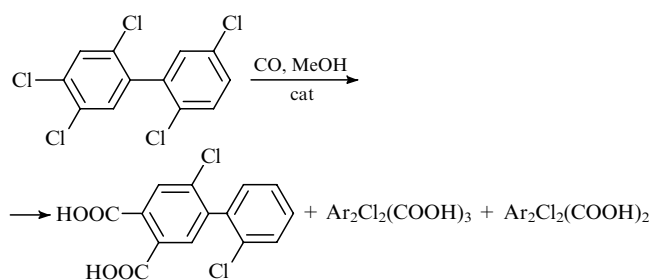
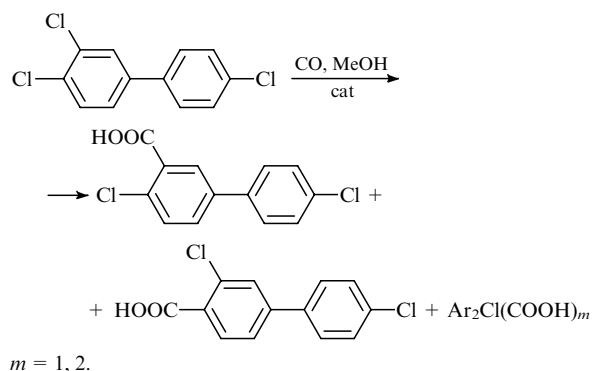


R = Alk, X = Hal.



Hal = Cl, Br.

Активаторами служат алкил- и бензилгалогениды, галогенгидриды и эпоксыды. Наибольшую активность в реакциях карбонилирования арилгалогенидов проявляют каталитические системы на основе карбонила кобальта, модифицированного эпоксипроизводными. В исследовании ¹⁰⁰ в качестве модификатора предложен пропиленоксид, карбонилирование индивидуальных конгенов ПХБ протекает в среде СО и MeOH (60°С, 1 атм).

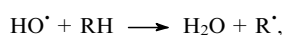
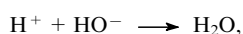
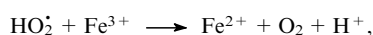
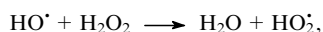
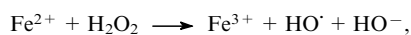


Способ обезвреживания технических ПХБ («Совола» и «Совтола») с использованием каталитической системы на основе карбонила кобальта и активатора описан в патенте¹⁰¹. Карбонилирование ПХБ проводят в атмосфере СО (55–70°C, 1–3 атм) в низших алифатических спиртах, преимущественно MeOH, с использованием карбонатов, гидроксидов, алколюатов щелочных или щелочноземельных металлов. Каталитическая система содержит карбонил кобальта или соль щелочного (либо щелочноземельного) металла карбонила кобальта (например, NaCo(CO)₄ или KCo(CO)₄) и активатор (сокатализатор) — эпоксипроизводные. Необходимое количество катализатора 0.2–5.0 мол. % на 1 моль ПХБ, сокатализатора — 10–80 моль на 1 моль карбонила кобальта. Установлено, что техническая смесь ПХБ в условиях карбонилирования превращается в нетоксичные карбоксильные соединения (кислоты или сложные эфиры) с низким содержанием хлора при максимальной конверсии исходных ПХБ в отдельных случаях ~99%. К сожалению, доказательства отсутствия токсичности новых химических соединений в работе¹⁰¹ не представлены.

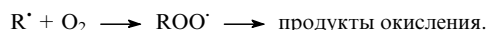
IV. Окислительные методы

1. Окисление под действием реактива Фентона

Окисление органических продуктов протекает наиболее эффективно, если применяют реагенты с высоким окислительным потенциалом. К такому типу химических реагентов относятся реактив Фентона, состоящий из смеси FeSO₄ и H₂O₂, способной генерировать радикал HO•. Поскольку гидроксильные радикалы обладают высокой реакционной способностью, они легко окисляют при комнатной температуре даже очень устойчивые органические соединения, к которым можно отнести хлорароматические продукты.



RH — органический субстрат,



Несмотря на широкую известность реактива Фентона, его применение для целей окислительной деградации ПХБ ограничено по многим причинам и в обзоре¹ не освещалось.

По мнению исследователей, занимающихся данной тематикой, окисление ПХБ реактивом Фентона не может применяться для полного удаления атомов хлора из хлорароматических структур,^{102, 103} лучшими объектами для обработки смесью FeSO₄ и H₂O₂ являются ПХБ-загрязненные материалы (в основном почва). Частичное удаление атомов хлора из ПХБ под действием реактива Фентона является процессом предподготовки хлорароматических структур для дальнейшей биodeградации, так как с уменьшением содержания хлора увеличивается солубилизация низкохлорированных ПХБ в воде, что способствует повышению активности микроорганизмов окружающей среды по отношению к вновь образовавшимся конгенерам.

Эффективность реактива Фентона зависит главным образом от правильно подобранного соотношения FeSO₄ и H₂O₂, а также от pH реакционной среды.¹⁰² При исследовании

окисления технических ПХБ на примере Delor 103 (эквивалента Aroclor 1248) обнаружено, что наиболее благоприятно на хлорароматический субстрат действует реактив Фентона, приготовленный из 1 ммоль FeSO₄ и 1 моль H₂O₂, при pH 3.0. Продукты окисления установлены после пятидневного встряхивания Delor 103 с реактивом Фентона при температуре 28°C: общая концентрация 41 конгенера, составляющих Delor 103, снизилась; ни один из конгенов полностью не трансформировался; скорость реакции окисления была выше для менее хлорированных ПХБ. Аналогичные выводы сделаны¹⁰⁴ при исследовании окисления смеси Aroclor 1242, находящейся в почве.

По мнению авторов публикации¹⁰², окисление реактивом Фентона — процесс, зависящий от структуры ПХБ, в то время как последующая биodeградация продуктов с меньшим содержанием хлора зависит только от числа атомов галогена в хлорароматических структурах.

Авторы работы¹⁰⁵ утверждают, что воздействие реактива Фентона на ПХБ в присутствии MeOH (90°C) приводит к двум последовательным процессам: сначала к дехлорированию, а затем к окислению дехлорированного продукта до CO₂. Реакция ПХБ с реактивом Фентона ускоряется под действием УФ-излучения и приводит к полной минерализации ПХБ 3 и ПХБ 15 до HCl, CO₂ и H₂O.¹⁰⁶

Таким образом, можно предположить, что низкохлорированные конгенеры ПХБ под влиянием реактива Фентона первоначально полностью дехлорируются с образованием HCl и углеводородов, которые затем окисляются до CO₂ и H₂O. Высокохлорированные конгенеры претерпевают лишь первую стадию цепной реакции окисления с образованием конгенов с меньшим числом атомов хлора.

2. Другие методы окисления

В этом разделе рассмотрены окислительные методы, не нашедшие пока широкого распространения в практике органического синтеза.

В работе⁴³ показана эффективность применения TiO₂, обработанного минеральной кислотой, для гидродехлорирования ПХБ 138. Процесс протекает в водной среде под действием света ксеноновой лампы (338 нм).

Взаимодействие конгенов ПХБ с наноразмерным TiO₂ в воде — пример окислительной деградации ПХБ.¹⁰⁷ Облучая смесь три- и тетрахлорбифенилов в воде без применения катализатора в течение 4 ч, удается трансформировать лишь 10% исходных ПХБ.¹⁰⁷ Используя наночастицы TiO₂ при сохранении остальных параметров реакции, за 3 ч можно достичь конверсии ПХБ ~90%. Основные продукты реакции — гидроксипроизводные ПХБ: 2,3,3',4'-тетрахлорбифенил (ПХБ 56) образует 4-гидрокси-2',3,3'-трихлорбифенил и 2-гидрокси-3,3',4'-трихлорбифенил, а ПХБ 70 — 4-гидрокси-2',3,5'-трихлорбифенил и 2-гидрокси-3',4',5'-трихлорбифенил.

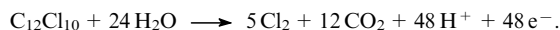
Заслуживает внимания также исследование¹⁰⁸. После ультразвукового воздействия на ПХБ 1, ПХБ 3 и ПХБ 29, находящихся в воде, получается смесь продуктов, среди которых обнаружены этилбензол, диэтилбензол, дибутилбифенил, фенол, пропилфенол и ди-*трет*-бутилфенол (результаты метода ГХ–МС). Данная методика требует дальнейших исследований и оптимизации условий, так как конверсия конгенов ПХБ низкая: для ПХБ 1 — 77%, для ПХБ 3 — 79%, для ПХБ 29 — 70%.

V. Электрохимические методы

Электрохимические технологии дехлорирования ПХБ практически лишены перспективы широкомасштабного использования для обезвреживания ПХБ и ПХБ-содержащих материалов. Основными тенденциями в развитии электрохимических методов переработки хлорароматических продуктов в последние годы стали поиски материалов для электродов, электрохимических сред и посредников для увеличения выхода по току.

В условиях электрохимического процесса может быть осуществлено как окисление, так и восстановительное дехлорирование ПХБ.

В обзоре¹⁰⁹ отмечено, что к настоящему времени накоплен достаточно скромный материал, посвященный электрохимическому окислению хлорароматических соединений. Основными продуктами их окисления являются фенолы. Более глубокое электрохимическое окисление (при высоком потенциале анода) таких соединений приводит к образованию CO_2 и Cl_2 , например,



Однако данный процесс характеризуется низким выходом по току и высокими энергетическими затратами.

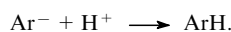
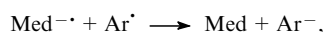
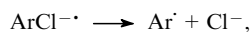
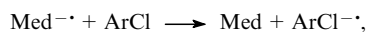
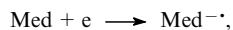
Электрохимическое окисление хлорсодержащих ароматических соединений, в том числе ПХБ, требует высоких положительных потенциалов. Следовательно, материал анода должен обладать значительным сопротивлением к электрохимической коррозии. Поиск таких материалов — актуальная проблема. Предпочтительное направление разработки новых типов электродов — модификация поверхности обычных электродов путем нанесения тонкослойных покрытий, содержащих такие металлы, как Ti, Zr, Ta и Nb.

К настоящему времени механизм электрохимического окисления ПХБ недостаточно изучен.

Более перспективным в плане практического использования является электровосстановление ПХБ, суть которого сводится к переносу двух электронов (из расчета на каждый атом хлора) к органическому субстрату, вследствие чего происходит выделение ионов Cl^- . При этом катод (обычно Pb) должен иметь высокий потенциал. Электрохимическое восстановление может протекать в неводных средах (диметилформамиде, диметилсульфоксиде, ацетонитриле и др.). Восстановителем в неводных средах является водород, выделившийся из растворителя под действием ароматического радикала ($\text{Ar}^\bullet$), перенос которого к хлорароматическому соединению конкурирует с переносом электронов.

В обзоре¹⁰⁹ также отмечено, что высокохлорированные ПХБ более склонны к восстановлению в условиях электрохимической реакции с образованием низкохлорированных ароматических и неароматических соединений. В случае монохлорбифенилов (ПХБ 1, ПХБ 2 и ПХБ 3) продуктами реакции являются смеси фенилциклогексана, фенилциклогексена и фенилциклогекса-1,4-диена.

В последние годы для облегчения электрохимического восстановления ПХБ, протекающего на катоде, стали применять соединения-посредники (Med).^{109, 110} К ним относятся производные полициклических ароматических углеводородов (антрацена, фенантрена и др.). Цель их введения в электрохимическую реакцию — активизация переноса электронов к хлорароматическому субстрату.



Значительным вкладом в развитие электрохимических методов обезвреживания ПХБ является подбор поверхностно-активных веществ (ПАВ) для увеличения солюбилизации липофильных субстратов в водных средах и защиты поверхности электрода, 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 электролиз воды и увеличивает выходы по току целевых соединений.

Успешное дехлорирование ПХБ 29 осуществлено авторами работ^{111, 112}. В качестве катода были использованы пористый палладий, модифицированный титаном (см.¹¹¹) или никелем (см.¹¹²). Электрохимическое восстановление проведено в водном растворе MeOH в присутствии четвертичных аммониевых солей. Через 9 ч общая конверсия ПХБ 29 достигает 96.2%, в том числе до бифенила — 89.6% (по данным метода ГХ–МС).¹¹¹

Результаты электрохимического гидродехлорирования ПХБ 1 представлены в работах^{113, 114}. В этих исследованиях неординарной является подготовка графитового электрода к эксплуатации в условиях электрохимического процесса. Электрод покрывают палладием, образовавшимся *in situ*, а затем добавляют водный раствор MeOH, ПХБ 1 и четвертичные аммониевые соли. Через 4 ч конверсия ПХБ 1 составляет 66.4%.¹¹³

Электрохимический процесс с использованием стальных электродов в растворе H_2SO_4 можно отнести к модификации окисления ПХБ реактивом Фентона.¹¹⁵ В этом случае окисляющий агент образуется в электрохимической реакции, внесения H_2O_2 не требуется, а источником катионов служат стальные электроды. Добавлением в электролит кислоты H_2SO_4 поддерживают низкий pH среды.

Параллельно протекающие процессы окисления и восстановления позволяют трансформировать ПХБ смеси Aroclor 1248 в бифенил (3.5%) и низкохлорированные конгенеры ПХБ с предпочтительным удалением атомов хлора из *мета*- и *пара*-положений.

Каких-либо других значимых работ, посвященных электрохимическому окислению и восстановлению ПХБ, опубликованных в последнее десятилетие, нами не найдено. Отсутствие интереса к таким исследованиям можно объяснить следующими причинами: относительно низкими конверсиями и выходом по току, высокой коррозией электродов, применением сильно разбавленных растворов ПХБ, конкурирующими процессами, неполнотой окисления и восстановления ПХБ и, как результат, сложными смесями продуктов электрохимических реакций.

VI. Электрофильное ароматическое замещение

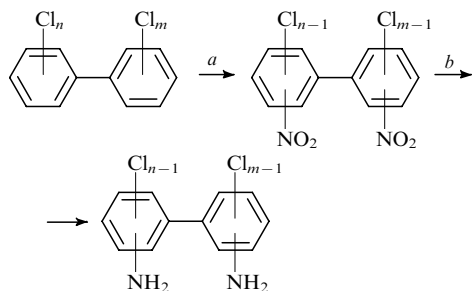
Исследование процессов электрофильного замещения ПХБ не является характеристическим, так как хлор из субстратов не удаляется, а снижение его содержания связано всего лишь с увеличением молекулярных масс продуктов реакций. Тем не менее данные процессы могут служить промежуточными для вовлечения производных ПХБ в последующие превращения.

Показательны в этой связи работы, посвященные сульфированию^{116, 117} и нитрованию^{79, 118, 119} технических ПХБ.

Сульфирование технической смеси ПХБ («Совтола-10» или «Совола») осуществляется олеумом или H_2SO_4 (конц.) при температуре 100–210°C в течение 18 ч.¹¹⁶ Впоследствии методика сульфирования была изменена: сульфирование проводят только олеумом при температуре 105–125°C в течение 15–150 мин в присутствии катализатора (жидкого стекла).¹¹⁷ Полученные сульфопроизводные ПХБ обрабатывают солеобразующим агентом ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$) и получают мазеобразные продукты, которые полностью растворяются в воде, являются антисептиками негорючими, нелетучими и малотоксичными (четвертый класс опасности). В целевых продуктах ПХБ не обнаружены, если молярное соотношение ПХБ:олеум:катализатор: $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$ составляло 1:2.0:0.01:4.0.¹¹⁶

Аналогичная схема предложена¹²⁰ для очистки трансформатора от технической смеси ПХБ «Совтол-10». Очистка трансформатора от диэлектрической жидкости включает следующие стадии: предварительный прогрев оборудования, слив ПХБ, очистку трансформатора от следов ПХБ промывкой толуолом, объединение всех извлеченных фракций ПХБ и их последовательную обработку олеумом и $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$. Иными словами, предложены безотходный процесс очистки трансформатора до уровня, отвечающего требованиям экологической безопасности, и способ получения продукта с антисептическими свойствами. Никакой информации о структурах получаемых продуктов авторами патентов^{116, 117, 120} не представлено.

Более четко в научной литературе освещен процесс нитрования технической смеси «Совол». ^{79, 118} Введение нитрогрупп в ароматические ядра ПХБ осуществляют с помощью нитрующей смеси (HNO_3 + олеум). Проведя качественный контроль за ходом нитрования (реакцию Яновского), авторы показали, что процесс завершается через 22–24 ч (100°C), выход нитропроизводных ~100%.



a — HNO_3 + H_2SO_4 (20% SO_3), 100°C, 22–24 ч;

b — SnCl_2 + HCl , 100°C, 2 ч.

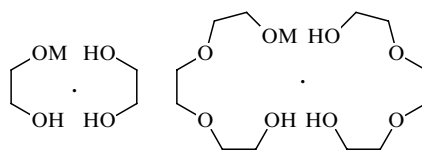
Продукт реакции представляет собой твердую желтую аморфную массу. Согласно данным элементного анализа, среднестатистическое распределение нитрогрупп составляет две группы на одну молекулу ПХБ, что никоим образом не отражает индивидуальные реакционные способности конгенов смеси «Совол».

При исследовании последующего восстановления нитрогрупп различными реагентами показалось, что наивысшая конверсия нитропроизводных ПХБ достигается с использованием SnCl_2 + HCl , выход аминопроизводных составляет 86% (см. последнее уравнение).^{79, 118, 119} Применение железа и цинка в различных средах приводит к значительно более низким выходам аминопроизводных ПХБ.

Разработку методик нитрования производных ПХБ и восстановления нитрогрупп проводят с целью получения

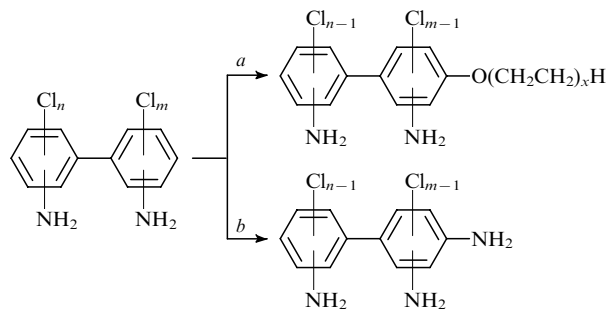
мономерных продуктов, способных к поликонденсации. Однако единичная аминогруппа, находящаяся в окружении нескольких атомов хлора, является слабым реакционным центром для поликонденсации. Никаких обнадеживающих результатов по вовлечению аминопроизводных ПХБ в процессы получения высокомолекулярных соединений в литературе нами не найдено.

Тем не менее нитропроизводные ПХБ интересны с теоретической точки зрения. Предпринятые попытки нуклеофильного замещения ароматически связанных атомов хлора в ПХБ на алкоксигруппы, полученные из низших ПЭГ (этиленгликоля и диэтиленгликоля) и щелочи, оказались безуспешными. Это можно объяснить образованием структурно устойчивых моноэтиленгликолятов (в случае этиленгликоля) и монодиэтиленгликолятов (в случае диэтиленгликоля) щелочных металлов, прочно связанных молекулой диолов и не обладающих достаточной реакционной способностью для осуществления нуклеофильной атаки.¹²¹



$M = \text{Na}, \text{K}$.

В то же время известно, что при наличии в ароматических соединениях в *орто*- и *пара*-положениях по отношению к атомам галогенов двух заместителей второго рода (например, нитрогрупп) существенно облегчается обмен атома галогена на алкоксигруппу (или другой нуклеофил), что и продемонстрировано в исследовании¹²².



a — KF , $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x\text{OH}$ ($x = 1$ (выход 73%), 2 (выход 79%);

b — NH_4F (выход 81%).

Представленные в данном разделе сведения показывают, что продукты электрофильного ароматического замещения в технических ПХБ приводят к производным, на основе которых могут быть созданы как практически полезные материалы, так и соединения с высокой реакционной способностью. Открытыми остаются вопросы токсикологической экспертизы используемых в производстве производных ПХБ и направления развития химических превращений с участием продуктов, полученных в результате электрофильного ароматического замещения.

VII. Заключение

Химические методы переработки ПХБ, развитые в последнее десятилетие, продукты реакций и потенциальные пути их использования обобщены на рис. 1.

Наиболее перспективной группой методов является восстановительное дехлорирование, позволяющее получать

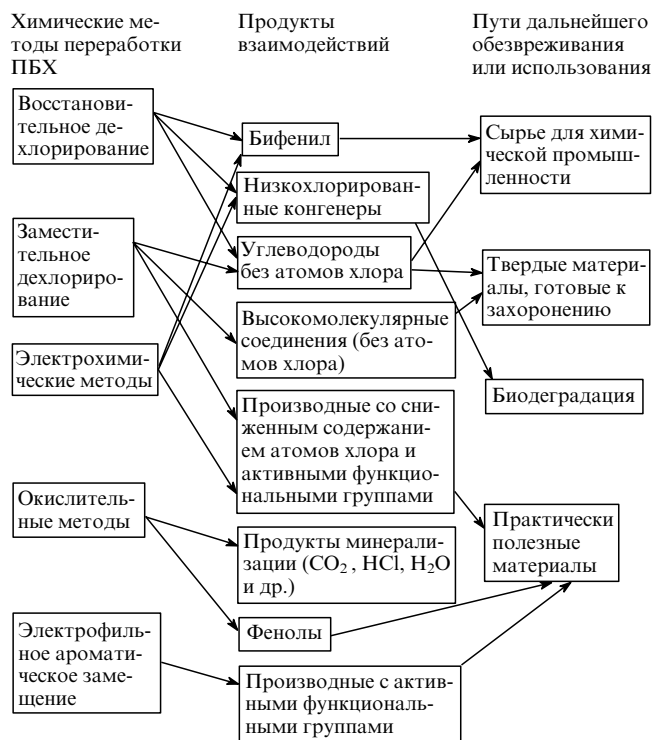


Рис. 1. Методы обезвреживания полихлорбифенилов, конечные продукты и потенциальные пути их использования.

бифенил и углеводороды (ароматические и неароматические). Практическое использование бифенилы и углеводороды могут найти в химической промышленности.

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 продуктом является бифенил, во втором — различные углеводороды. Кроме того, такое дехлорирование дает возможность получать высокомолекулярные соединения и твердые высшие углеводороды, которые могут быть захоронены.

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

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

В заключение отметим, что в большинстве продуктов, полученных при различных типах взаимодействий ПХБ с химическими реагентами, сохраняется некоторое количество хлора, что и определяет непригодность данных методов для широкого внедрения в производство, связанное с уничтожением токсичных отходов. Вместе с тем значительную часть

хлора все-таки удается удалить, а полученные продукты можно дальше перерабатывать. Таким образом, необходимы 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. В этом вопросе мнение авторов настоящей работы совпадает с выводами обзоров^{1, 163}.

Литература

1. Л.Н.Занавескин, В.А.Аверьянов. *Успехи химии*, **67**, 788 (1998)
2. Н.А.Клюев, Б.А.Курляндский, Б.А.Ревич, Б.Н.Филатов. В кн. *Диоксины в России*. Изд-во Москва, 2001. С. 10
3. Y.Noma, M.Ohno, S.-I.Sakai. *Fresenius Environ. Bull.*, **12**, 302 (2003)
4. J.G.Rodriguez, A.Lafuente. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 9581 (2002)
5. E.Lorenc-Grabowska, J.Yperman, G.Gryglewicz, S.Hoste, R.Carier. *Fuel*, **85**, 374 (2006)
6. A.Kume, Y.Monguchi, K.Hattori, H.Nagase, H.Sajiki. *Appl. Catal. B*, **81**, 274 (2008)
7. M.Aresta, A.Dibenedetto, C.Fragale, P.Gianocco, C.Pastore, D.Zammiello, C.Ferragina. *Chemosphere*, **70**, 1052 (2008)
8. N.E.Korte, O.R.West, B.G.Liang, J.L.Zutman, Q.Fernando. *Waster Manag.*, **22**, 343 (2002)
9. G.V.Lowry, K.M.Johnson. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 5208 (2004)
10. Y.Fang, S.R.Al-Abed. *Appl. Catal. B*, **78**, 371 (2008)
11. K.Venkatachalam, X.Arzuaga, N.Chopra, V.G.Gavalas, J.Xu, D.Bhattacharyya, B.Henning, L.G.Bachas. *J. Hazard. Mater.*, **159**, 483 (2008)
12. M.D.Engelman, R.Hutchenson, K.Henschied, R.Neal, I.F.Cheng. *Microchem. J.*, **74**, 19 (2003)
13. S.Agarwal, S.R.Al-Abed, D.D.Dionysiou. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 3722 (2007)
14. E.Hadnagy, L.M.Rauch, K.H.Gardner. *J. Environ. Sci. Health, Part A*, **42**, 685 (2007)
15. O.Wu, W.D.Marshall. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **80**, 27 (2001)
16. P.Varanasi, A.Fullana, S.Sidhu. *Chemosphere*, **66**, 1031 (2007)
17. I.C.Escobar. *Environ. Prog.*, **24**, 355 (2005)
18. J.Xu, D.Bhattacharyya. *Environ. Prog.*, **24**, 358 (2005)
19. Е.В.Голубина, Е.С.Локтева, С.А.Качевский, В.В.Лунин, П.Тундо. *Зеленая химия*, 215 (2004)
20. Y.Xu, W.-X.Zhang. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 2238 (2000)
21. W.-X.Zhang. *J. Nanopart. Res.*, (5), 323 (2003)
22. Y.Sun, M.Takaoka, N.Takeda, T.Matsumoto, K.Oshita. *Chemosphere*, **65**, 183 (2006)
23. A.Li, C.Tai, Z.Zhao, Y.Wang, O.Zhang, G.Jiang, J.Hu. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 6841 (2007)
24. G.Gryglewicz, M.Stolarski, S.Gryglewicz, A.Klijanienko, W.Piechocki, S.Hoste, I.Van Driessche, R.Carleer, J.Yperman. *Chemosphere*, **62**, 135 (2006)
25. R.Weber, T.Sakurai. *Appl. Catal. B*, **34**, 113 (2001)
26. K.Everaert, M.Mathieu, J.Baeyens, E.Vansant. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **78**, 167 (2003)
27. S.A.Jackman, C.J.Knowles, G.K.Robinson. *Chemosphere*, **38**, 1889 (1999)
28. Д.В.Трухин, Н.Ю.Адонин, В.Ф.Стариченко. *Журн. орг. химии*, **36**, 1261 (2000)
29. C.U.Pittman, C.Yang. *J. Hazard. Mater.*, **82**, 299 (2001)
30. В.В.Лунин, Е.С.Локтева. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1624 (1996)
31. F.Massicot, R.Schneider, Y.Fort, S.Ily-Cherrey, O.Tillement. *Tetrahedron*, **56**, 4765 (2000)
32. W.Wu, J.Xu, H.Zhao, S.Liao. *Chemosphere*, **60**, 944 (2005)
33. J.Hetflejš, M.Czakóová, R.Řeřicha, J.Včelák. *Chemosphere*, **44**, 1521 (2001)

34. C.M.King, R.B.King, N.K.Bhattacharyya, M.G.Newton. *J. Organomet. Chem.*, **600**, 63 (2000)
35. Пат. 2100338 РФ; *Бюл. изобрет.*, (36), 277 (1997)
36. Р.Бартошевич, В.Мечниковска-Столярчик, Б.Опшондек. В кн. *Методы восстановления органических соединений*. Изд-во иностр. лит-ры, Москва, 1960. С. 313
37. G.-B.Liu, T.Tsukinoki, T.Kanda, Y.Mitoma, M.Tashiro. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 5991 (1998)
38. Y.Yao, K.Kakimoto, H.I.Ogawa, Y.Kato, K.Kadokami, R.Shinohara. *Chemosphere*, **40**, 951 (2000)
39. Y.Yao, K.Kakimoto, H.I.Ogawa, Y.Kato, Y.Hanada, R.Shinohara, E.Yoshino. *Chemosphere*, **35**, 2891 (1997)
40. X.-S.Miao, S.-G.Chu, X.-B.Xu. *Chemosphere*, **39**, 1639 (1999)
41. F.-C.Chang, T.-C.Chui, J.-H.Yen, Y.-S.Wang. *Chemosphere*, **51**, 775 (2003)
42. T.Oida, J.R.Barr, K.Kimata, C.McClure, C.R.Lapeza, K.Hosoya, T.Ikegami, C.J.Smith, D.C.Patterson, N.Tanaka. *Chemosphere*, **39**, 1795 (1999)
43. Y.J.Lin, Y.L.Chen, C.Y.Huang, M.F.Wu. *J. Hazard. Mater.*, **136**, 902 (2006)
44. Y.-J.Lin, L.-S.Teng, A.Lee, Y.-L.Chen. *Chemosphere*, **55**, 879 (2004)
45. M.A.Manzano, J.A.Perales, D.Sales, J.M.Quiroga. *Chemosphere*, **57**, 645 (2004)
46. C.G.Jones, J.Silverman, M.Al-Sheikhly, P.Neta, D.L.Poster. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 5773 (2003)
47. A.Singh, W.Kremers. *Rad. Phys. Chem.*, **65**, 467 (2002)
48. D.L.Poster, M.Chaychian, P.Neta, R.E.Hule, J.Silverman, M.Al-Sheikhly. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 3808 (2003)
49. M.Chaychian, J.Silverman, M.Al-Sheikhly, D.L.Poster, P.Neta. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2461 (1999)
50. A.Jacher, G.Achari, C.H.Langford. *J. Environ. Eng.*, **133**, 646 (2007)
51. X.Liu, G.Yu. *Chemosphere*, **63**, 228 (2006)
52. X.Liu, G.Yu, W.Han. *J. Hazard. Mater.*, **147**, 746 (2007)
53. Пат. 1850371 КНР; *Chem. Abstr.*, **145**, 470965 (2006)
54. Заявка 2006116027 Япония; *Chem. Abstr.*, **144**, 439066 (2006)
55. D.C.Hinz, C.M.Wai, B.W.Wenclawiak. *J. Environ. Monitor.*, **2**, 45 (2000)
56. C.Li, Y.Chen, K.Chui, H.K.Yak. *Surface Sci.*, **600**, 1382 (2006)
57. H.K.Yak, B.W.Wenclawiak, I.F.Cheng, J.G.Doyle, C.M.Wai. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1307 (1999)
58. H.K.Yak, O.Lang, C.M.Wai. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2792 (2000)
59. A.Kubatova, J.Herman, T.S.Steckler, M.De Veij, D.J.Miller, E.B.Klunder, C.M.Wai, S.B.Hawthorne. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 5757 (2003)
60. G.Anitescu, L.L.Talvarides. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 9 (2002)
61. G.Anitescu, L.L.Talvarides, V.Munteanu. *Am. Inst. Chem. Eng. (AIChE)*, **50**, 1536 (2004)
62. F.Akiyama. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 567 (2003)
63. S.Taniguchi, A.Mirakami, M.Hosomi, A.Miyamura, R.Uchida. *Chemosphere*, **34**, 1631 (1997)
64. O.Wu, A.Majid, W.D.Marshall. *Green Chem.*, (2), 127 (2000)
65. T.Yuan, A.Majid, W.D.Marshall. *Green Chem.*, (5), 25 (2003)
66. H.Huang, N.Kobayashi, M.Hasatani, K.Matsuyama, T.Sasaki. *Chem. Eng. Sci.*, **62**, 5144 (2007)
67. Y.Noma, Y.Mitsuhara, K.Matsuyama, S.Sakai. *Chemosphere*, **68**, 871 (2007)
68. K.Miyoshi, T.Nishio, A.Yasuhara, M.Morita. *Chemosphere*, **41**, 819 (2000)
69. J.Seok, J.Seok, K.-Y.Hwang. *J. Hazard. Mater.*, **124**, 133 (2005)
70. Y.Mitoma, T.Uda, N.Egashira, C.Simion, H.Tashiro, M.Tashiro, X.Fan. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 1216 (2004)
71. Y.Mitoma, S.Nagashima, C.Simion, A.M.Simion, T.Yamada, K.Mimura, K.Ishimoto, M.Tashiro. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4145 (2001)
72. J.Stach, V.Pekárek, R.Grabic, M.Lojkásek, V.Pácaková. *Chemosphere*, **41**, 1881 (2000)
73. Пат. 2233829 РФ; *Бюл. изобрет.*, (22), 444 (2004)
74. Пат. 2200601 РФ; *Бюл. изобрет.*, (8), 270 (2003)
75. M.G.McGraw. *Electr. World*, **197**, 49 (1983)
76. P.De Filippis, A.Chianese, F.Pochetti. *Chemosphere*, **35**, 1659 (1997)
77. P.De Filippis, M.Scarsella, F.Pochetti. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 380 (1999)
78. Т.И.Горбунова, А.Я.Запечалов, В.Е.Кириченко, В.И.Салоутин, О.Н.Чупахин. *Журн. прикл. химии*, **73**, 610 (2000)
79. О.Н.Чупахин, А.Я.Запечалов, Т.И.Горбунова, В.И.Салоутин. *Химия в интересах устойчив. разв.*, (8), 739 (2000)
80. Т.И.Горбунова, А.Я.Запечалов, В.И.Салоутин, О.Н.Чупахин. В кн. *Актуальные проблемы химии и технологии органических веществ*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2002. С. 220
81. Пат. 2175964 РФ; *Бюл. изобрет.*, (32), 187 (2001)
82. Пат. 2168521 РФ; *Бюл. изобрет.*, (16), 233 (2001)
83. Пат. 2266890 РФ; *Бюл. изобрет.*, (36), 96 (2005)
84. S.R.Keon, H.B.Sang, J.H.Choi, P.H.Yong, T.R.Young, S.S.Jae, S.L.Dong, H.Lee. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **28**, 520 (2007)
85. P.Nam, S.Kapila, Q.Liu, W.Tumiatti, A.Porciani, V.Flanigan. *Chemosphere*, **43**, 485 (2001)
86. R.Neumann, Y.Sasson. *Tetrahedron*, **39**, 3437 (1983)
87. В.Е.Кириченко, М.Г.Первова, Е.П.Промышленникова, Л.И.Пашкевич. *Аналитика и контроль*, **4** (1), 41 (2000)
88. И.А.Питерских, В.Е.Кириченко, М.Г.Первова, В.В.Кандакова. *Завод. лабор. Диагностика материалов*, **67** (8), 63 (2001)
89. О.Н.Забелина, Т.И.Горбунова, М.Г.Первова, В.Е.Кириченко, А.Я.Запечалов, В.И.Салоутин. *Журн. прикл. химии*, **77**, 1533 (2004)
90. О.Н.Забелина, М.Г.Первова, В.Е.Кириченко, Ю.Г.Ятлук, В.И.Салоутин. *Журн. прикл. химии*, **79**, 801 (2006)
91. О.Н.Забелина, М.Г.Первова, В.Е.Кириченко, Ю.А.Бердюгин, Ю.Г.Ятлук. В кн. *Актуальные проблемы химии и технологии органических веществ*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2002. С. 30
92. О.Н.Забелина, М.Г.Первова, Ю.Г.Ятлук, В.Е.Кириченко, А.С.Назаров, В.И.Салоутин. *Масс-спектрометрия*, **2** (2), 39 (2005)
93. В.Е.Кириченко, О.Н.Забелина, М.Г.Первова, Т.И.Горбунова, А.Я.Запечалов. *Аналитика и контроль*, **8**, 272 (2004)
94. О.Н.Забелина, М.Г.Первова, В.Е.Кириченко, Ю.Г.Ятлук, В.И.Салоутин. *Аналитика и контроль*, **10**, 32 (2006)
95. Н.Ю.Останина, Л.Д.Дульцева, А.Л.Суворов, О.Н.Чупахин. *Журн. прикл. химии*, **75**, 832 (2002)
96. О.Н.Чупахин, Ю.Г.Ятлук, Н.Ю.Останина, Л.Д.Дульцева, А.Л.Суворов. В кн. *Актуальные проблемы химии и технологии органических веществ*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2002. С. 372
97. Н.Ю.Останина, Л.Д.Дульцева, А.Л.Суворов, О.Н.Чупахин. В кн. *Химия, технология и промышленная экология неорганических веществ (Сборник)*. Т. 5. Изд-во Перм. ун-та, Пермь, 2002. С. 178
98. Пат. 2087458 РФ; *Бюл. изобрет.*, (23), 252 (1997)
99. V.P.Boyarsky, T.E.Zhesko, S.A.Lanina, V.A.Nikiforov. *Organohal. Compd.*, **54**, 226 (2001)
100. С.А.Ланина, В.П.Боярский, Т.Е.Жеско, В.А.Никифоров, Т.Я.Барт. *Журн. общ. химии*, **78**, 134 (2008)
101. Пат. 2215729 РФ; *Бюл. изобрет.*, (31), 464 (2003)
102. K.Dercová, B.Vrana, R.Tandlich, L.Šubová. *Chemosphere*, **39**, 2621 (1999)
103. H.Katsumata, S.Kaneco, T.Suzuki, K.Ohta, Y.Yobiko. *Chemosphere*, **63**, 592 (2006)
104. M.A.Manzano, J.A.Perales, D.Sales, J.M.Quiroga. *Water, Air Soil Pollut.*, **154**, 57 (2004)

105. D.-K.Lee, E.-S.Byun, I.-C.Cho, S.-W.Kim. *Stud. Surf. Catal. B*, **130**, 1619 (2000)
106. C.-Y.Kuo, S.-L.Lo. *Chemosphere*, **38**, 2041 (1999)
107. K.Nomiyama, T.Tanizaki, H.Ishibashi, K.Arizono, R.Shinohara. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 8762 (2005)
108. G.Zhang, I.Hua. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 1529 (2000)
109. N.J.Bunce, S.G.Merica, J.Lipkowski. *Chemosphere*, **35**, 2719 (1997)
110. A.Matsunaga, A.Yasuhara. *Chemosphere*, **58**, 897 (2005)
111. B.Yang, G.Yu, J.Huang. *Acta Phys. Chim. Sin.*, **22**, 306 (2006)
112. B.Yang, G.Yu, J.Huang. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 7503 (2007)
113. Y.Fang, S.R.Al-Abed. *Chemosphere*, **66**, 226 (2007)
114. Y.Fang, S.R.Al-Abed. *Appl. Catal. B*, **80**, 327 (2008)
115. M.Arienzo, J.Chiarenzelli, R.Scrudato, J.Pagano, L.Falanga, B.Connor. *Chemosphere*, **41**, 1339 (2001)
116. Пат. 2076090 РФ; *Бюл. изобрет.*, (9), 154 (1997)
117. Пат. 2231518 РФ; *Бюл. изобрет.*, (18), 154 (2004)
118. Т.И.Горбунова, А.Я.Запечалов, В.Е.Кириченко, В.И.Салоутин, О.Н.Чупахин. *Журн. прикл. химии*, **74**, 114 (2001)
119. О.В.Корякова, Т.И.Горбунова, А.Я.Запечалов, В.И.Салоутин, О.Н.Чупахин. *Аналитика и контроль*, **6**, 530 (2002)
120. Пат. 2317157 РФ; *Бюл. изобрет.*, **5**, 503 (2008)
121. Ш.Мамедов. В кн. *Простые эфиры гликолей*. Изд-во АН АзССР, Баку, 1961. С. 129
122. Т.И.Горбунова, А.Я.Запечалов, В.И.Салоутин, О.Н.Чупахин. *Журн. прикл. химии*, **75**, 460 (2002)
123. А.А.Васильев, А.С.Бурукин, С.Г.Злотин. *Успехи химии*, **76**, 947 (2007)

CHEMICAL METHODS OF TRANSFORMATION OF POLYCHLOROBIPHENYLS

T.I.Gorbunova, V.I.Saloutin, O.N.Chupakhin

*I.Ya.Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
22, Ul. S.Kovalevskoi, 620041 Ekaterinburg, Russian Federation, Fax +7(343)374-1189*

Modern methods for detoxication of production wastes containing polychlorobiphenyls are considered. The reactivity of some congeners (individual components) and technical mixtures of polychlorobiphenyls in various types of reactions is analyzed. The possibilities of application of polychlorobiphenyl derivatives are estimated.

Bibliography — 123 references.

Received 2nd March 2009