

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента Б. Н. Ельцина»

*На правах рукописи*



**Первова Марина Геннадьевна**

**ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ  
И ПРОДУКТОВ ИХ ТРАНСФОРМАЦИИ**

1.4.2. Аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук**

Екатеринбург – 2024

Работа выполнена в лаборатории фторорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Пастовского Уральского отделения Российской академии наук

**Научный консультант:** доктор химических наук, академик РАН,  
Чарушин Валерий Николаевич

**Официальные оппоненты:** Бродский Ефим Соломонович,  
доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова Российской академии наук, г. Москва, и.о. заведующего лабораторией аналитической экотоксикологии;

Гуськов Владимир Юрьевич,  
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», заведующий кафедрой аналитической химии;

Платонов Игорь Артемьевич,  
доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», заведующий кафедрой химии

Защита состоится «25» декабря 2024 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета УрФУ 2.6.02.07 по адресу: 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?id=12&rid=6395>

Автореферат диссертации разослан « 24 » октября 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Семенищев  
Владимир Сергеевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Полихлорированные бифенилы (ПХБ) представляют собой ароматические соединения с содержанием от 1 до 10 атомов хлора. Благодаря уникальным теплофизическим и диэлектрическим свойствам, они нашли наибольшее применение в качестве наполнителей в силовых конденсаторах и трансформаторах. С конца 20-х гг. XX века во всем мире было произведено более 1 млн. тонн различных марок технических смесей ПХБ и, по оценкам экспертов, от 10 до 40% их поступило в окружающую среду. За счет того, что ПХБ персистентны к любым видам воздействий, эти соединения могут надолго оставаться в объектах окружающей среды и способны передаваться на большие расстояния по воздуху, воде или пищевым цепям.

В 1970-х гг. обнаружено, что ПХБ обладают токсичными свойствами, оказывают негативное влияние на здоровье людей. Кроме того, они являются прекурсорами полихлордибензодиоксинов (ПХДД) и полихлордибензофуранов (ПХДФ). Полихлорированные бифенилы причислены к стойким органическим загрязнителям (СОЗ) и, согласно Стокгольмской конвенции 2001 г., которая ратифицирована Россией в 2011 г., должны быть изъяты из эксплуатации до 2015 г., а до 2028 г. – уничтожены.

Доминирующим методом анализа ПХБ является газовая хроматография (ГХ) с разными видами детектирования и наиболее точным и информативным является ГХ с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/МС). Данный метод применяют для определения содержания ПХБ в природных объектах, идентификации продуктов их трансформации под действием антропогенных или природных факторов, контроля в исследованиях по обезвреживанию ПХБ.

В настоящее время разработаны и применяют несколько типов технологий по уничтожению этих токсикантов (в т.ч. сжигание, электрохимические, химические и др.), однако имеются ограничения в их использовании и при этом отсутствуют методики достоверной оценки их безвредности для окружающей среды. Так, в процессах функционализации традиционно приводятся данные о конверсии исходных ПХБ, но нет исчерпывающих сведений о составе и строении образующихся их производных. Известно, что способность конгенов ПХБ к трансформации зависит от числа и расположения атомов хлора в них и существуют особенности масс-спектрометрического распада производных ПХБ в зависимости от нахождения функциональной группы в *орто*-, *мета*- или *пара*-положении бифенильной структуры.

Таким образом, на сегодняшний день особенно востребовано обязательное аналитическое сопровождение в виде комплекса методик, направленных на обнаружение и идентификацию ПХБ и продуктов их трансформаций в результате производственной эксплуатации и биоконверсии в природных и техногенных объектах.

**Степень разработанности темы исследования.** Имеющиеся в мировой лабораторной практике для определения ПХБ и их производных методики используют сложные способы и приемы пробоподготовки (флюидная, УЗ-, микроволновая, мембранная или микроэкстракция, дисперсионная, магнитная твердофазная экстракция и др.) и дорогостоящее оборудование (двумерная ГХ-ГХ, ГХ/МС высокого разрешения, ГХ/МС с ионной ловушкой, tandemная ГХ/МС-МС с тройным квадруполем или времяпролетным анализатором и т.д.), которыми не оснащены лаборатории экологического контроля в России, поэтому существующие подходы трудно применить для проведения рутинных анализов. В связи с чем необходима разработка новых методик, ориентированных на проведение конкретных исследований с учетом специфики анализируемого объекта (природная среда или промышленный продукт) с простой пробоподготовкой и с использованием доступного оборудования. Ограниченные данные по используемым технологиям уничтожения ПХБ не позволяют

проводить эффективный мониторинг таких химических процессов, оценивать реакционную способность и остаточное содержание конгенов ПХБ, контролировать образование ПХДД и ПХДФ и исследовать образующиеся продукты трансформаций. Кроме того, для количественной и качественной оценки содержания ПХБ в настоящее время в методиках определения и способах обезвреживания зачастую применяют зарубежные смеси ПХБ. Поэтому при разработке новых методик обнаружения и методов уничтожения необходимо использовать охарактеризованные образцы ПХБ, отражающие состав применявшихся в России технических смесей ПХБ.

**Объект и предмет исследования.** Основными объектами исследования являются технические смеси ПХБ марок «Трихлорбифенил» (ОСТ 6-01-43-79) и «Совол» (ОСТ 6-01-24-85), индивидуальные конгенеры или смеси конгенов ПХБ: моноклорбифенил ПХБ 2; дихлорбифенилы ПХБ 5, ПХБ 9, ПХБ 12, ПХБ 8, ПХБ 13, ПХБ 15; трихлорбифенил ПХБ 29, ПХБ 30, ПХБ 31; тетрахлорбифенилы ПХБ 50, ПХБ 60, ПХБ 63, ПХБ 64, ПХБ 69, ПХБ 70, ПХБ 74, ПХБ 75; пентахлорбифенилы ПХБ 97, ПХБ 101, ПХБ 105, ПХБ 107, ПХБ 110, ПХБ 118; гексахлорбифенилы ПХБ 138, ПХБ 146, ПХБ 149, ПХБ 153, ПХБ 156, ПХБ 163. Предметом исследования являются идентификация ПХБ в процессах химической функционализации, переработки и микробиологического обезвреживания, особенности масс-спектрометрического распада функционализированных ПХБ, условия извлечения ПХБ из промышленных продуктов и объектов окружающей среды.

**Целью диссертационной работы** является разработка и внедрение комплексного подхода к идентификации ПХБ методом газовой хроматографии в различных природных и техногенных объектах при их химической трансформации, хранении, переработке или обезвреживании.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- разработать с использованием методов ГХ и ГХ/МС подходы к качественному и количественному анализу ПХБ в технических смесях, объектах природного и промышленного характера;
- исследовать методами ГХ и ГХ/МС трансформацию ПХБ и образование функционализированных ПХБ при взаимодействии с электрофильными и нуклеофильными агентами;
- на основании масс-спектрометрических исследований провести идентификацию функционализированных ПХБ и выявить характерные особенности фрагментации молекулярных ионов их производных в зависимости от типа, числа и положения функциональных групп для подтверждения их состава и строения;
- разработать экспрессные, не требующие сложной пробоподготовки, доступные для использования в лабораториях, не оснащенных дорогостоящим оборудованием, методики определения ПХБ в различных объектах (воздушная среда, водные объекты, почва, сорбенты, трансформаторные масла);
- создать алгоритм разработки методик аналитического контроля продуктов, образующихся из ПХБ и функционализированных ПХБ при их переработке в полезные материалы или обезвреживании микробиологическим способом, для обоснованного выбора наиболее эффективного способа их утилизации;
- внедрение методик определения ПХБ в лаборатории химического и экологического контроля.

**Методология и методы исследования.** В процессе решения поставленных задач использован комплекс современных физико-химических методов. Идентификация ПХБ в технических смесях, контроль прохождения трансформаций ПХБ, исследование и идентификация функционализированных ПХБ, продуктов переработки ПХБ и производных ПХБ в полезные материалы проведены методами ГХ

с пламенно-ионизационным детектированием (ПИД), ГХ/МС и жидкостной высокоэффективной хроматографией/масс-спектрометрией (ВЭЖХ/МС). Для подтверждения образования и исследования строения функционализированных ПХБ применён метод дериватизации. Для извлечения ПХБ и функционализированных ПХБ из воздушных сред использованы абсорбция и адсорбция, из водных объектов – жидкостная и твердофазная экстракции, почв и донных отложений – экстракция с сернокислотной или хроматографической очисткой экстрактов, трансформаторных масел – многослойная колоночная хроматография. Определение ПХБ в природных и промышленных объектах проведено методами ГХ-ПИД и ГХ с электроно-захватным детектированием (ЭЗД). Контроль эффективности процесса микробиологической деструкции и идентификация продуктов биоразложения проведены с использованием методов ГХ-ПИД и ГХ/МС. Элементный анализ проводили с помощью элементного анализатора CHNO/S и меркурометрического титрования. Расчет интенсивностей пиков в мультиплетах молекулярных ионов проведен по уравнению биномиального распределения.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Комплексный аналитический подход к обнаружению и идентификации ПХБ с помощью метода ГХ (ГХ/МС) в различных природных средах и техногенных объектах.
2. Установленная специфика образования производных ПХБ в процессах химической трансформации под действием электрофильных и нуклеофильных агентов.
3. Установленные особенности масс-спектрометрического распада в условиях электронной ионизации функционализированных ПХБ в зависимости от строения, типа, числа, природы и положения функциональных групп.
4. Идентификация с помощью ГХ/МС 68 серусодержащих производных ПХБ, 170 нитро-, 36 амино-, 150 бром-, 355 гидроксид- и 905 алкоксипроизводных ПХБ и 226 сложных эфиров полихлорбифенилполикарбонатовых кислот.
5. Библиотека масс-спектрометрических данных функционализированных ПХБ, включающая 278 типов соединений, в том числе 13 типов серусодержащих производных, 29 нитро-, 5 амино-, 19 бром-, 7 гидроксид-, 130 алкоксипроизводных ПХБ и 50 типов сложных эфиров полихлорбифенилполикарбонатовых кислот.
6. Разработанный и утвержденный Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии ГСО 7821-2000 состава раствора Совола в гексане.
7. Разработанная и аттестованная Федеральным государственным унитарным предприятием Уральским научно-исследовательским институтом метрологии (ФГУП УНИИМ, г. Екатеринбург) методика выполнения измерений массовой концентрации полихлорированных бифенилов в воздухе рабочей зоны, промышленных выбросах, почве, природных и сточных водах.
8. Разработанная сорбционно-хроматографическая методика оценки загрязненности полихлорбифенилами отработанного трансформаторного масла.
9. Алгоритм разработки методик аналитического контроля продуктов, образующихся из ПХБ и функционализированных ПХБ при их переработке в полезные материалы или обезвреживании микробиологическим способом.
10. Внедрение и использование ГСО состава раствора Совола 7821-2000 и методик определения ПХБ в природных и промышленных объектах в центрах и лабораториях химического и экологического контроля.

#### **Научная новизна результатов исследования**

1. Разработан и внедрен комплексный подход к идентификации ПХБ методами ГХ и ГХ/МС в различных природных и техногенных объектах. Предложен алгоритм полного цикла анализа образцов - от установления характера исследуемого объекта, выбора способа извлечения, концентрирования, условий хроматографического

определения, до обнаружения, идентификации и количественной оценки ПХБ и их производных в продуктах химической трансформации, переработки, микробиологической деструкции или объектах окружающей среды.

2. Методами ГХ и ГХ/МС проведен аналитический контроль и показана специфика образования производных ПХБ в процессах химической трансформации под действием электрофильных и нуклеофильных агентов. Впервые показано, что в зависимости от расположения и числа атомов хлора в исходных субстратах при сульфировании ПХБ образуются (полихлорбифенил)моносulьфоkислоты и S,S-диоксиды полихлордобензотиофенов, при бромировании возможно введение до 5 атомов брома, при нитровании зарегистрированы производные, содержащие от 1 до 4 нитро-групп. Установлено, что при взаимодействии ПХБ с водной щелочью в среде ДМСО и щелочью в среде полиалканоламинов образуются гидроксиполихлорбифенилы, содержащие 1-2 гидроксигруппы. В реакциях ПХБ с алкоксидами щелочных металлов в присутствии спиртов, с полиолами или 2-аминоэтанолом в присутствии щелочи образуются сложные смеси алкокси-, гидроксигидрокси(алкокси)производных ПХБ, при карбонилировании образуются полихлорбифенилполикарбоновые кислоты, содержащие до 5 карбоксигрупп.

3. Для подтверждения образования и улучшения газохроматографических характеристик функционализированных ПХБ использовали метод дериватизации. Впервые для определения (полихлорбифенил)моносulьфоkислот в виде метиловых эфиров использовали обработку триметилортоформиатом, 2-аминоэтоксипроизводных ПХБ – обработку трифторуксусным ангидридом, полихлорбифенилполикарбоновых кислот – этерификацию спиртами.

4. Впервые методом ГХ/МС проведено систематическое изучение и установление особенностей масс-спектрометрического распада (в условиях электронной ионизации) в зависимости от строения, типа, числа, природы и *орто*-, *мета*- или *пара*-расположения функциональной группы в бифенильной структуре 68 серусодержащих производных ПХБ, 170 нитро-, 36 амино-, 150 бром-, 355 гидроксигидрокси- и 905 алкоксипроизводных ПХБ и 226 сложных эфиров полихлорбифенилполикарбоновых кислот. Установлено, что распад функционализированных ПХБ не зависит от числа атомов хлора, а зависит от природы и расположения функциональной группы в структуре производных. Выявлены характеристичные фрагментарные ионы, образование и интенсивности пиков которых зависят от структуры производных ПХБ.

5. Установлено, что масс-спектры метиловых эфиров (полихлорбифенил)моносulьфоkислот, нитропроизводных ПХБ или бутиловых эфиров галогенированных фенолкоричных кислот отвечают двум или трем типам фрагментации, при этом в случае нахождения сульфо-, нитро- или сложноэфирной группы в *орто*-положении бифенильной структуры характеристичным является пик иона  $[M-Cl]^+$ . Показано, что масс-спектрометрический распад гидроксигидрокси(метокси)- и 2,2,2-трифторэтоксипроизводных ПХБ подобен распаду метоксипроизводных ПХБ и отвечает двум типам: наличие пиков ионов  $[M-RCI]^+$  высокой интенсивности или  $[M-RCO]^+$  средней интенсивности ( $R = CH_3, CF_3CH_2$ ) соответствует нахождению метокси- или 2,2,2-трифторэтоксигрупп в *орто*- или *пара*-положении, соответственно.

6. Показано, что фрагментации молекулярных ионов амино- или бромсодержащих ПХБ не зависят от расположения амино-группы или брома в структуре производных. Распад аминопроизводных ПХБ проходит отрывом  $H_2CN$ -группы, затем атомов хлора, бромированных ПХБ – последовательным отрывом галогенов. Показано, что в масс-спектрах алкоксипроизводных ПХБ фрагментация молекулярных ионов практически не зависит от строения и расположения алкокси-

группы: основным направлением фрагментации является последовательный выброс алкена в зависимости от числа введенных алкокси-групп. Распад алкиловых эфиров полихлорбифенилполикарбоновых кислот проходит одинаково и не зависит от строения алкильного заместителя: базовым в масс-спектрах моноалкиловых эфиров является пик иона  $[M-RCO]^+$ , а в масс-спектрах эфиров, содержащих две, три, четыре или пять сложноэфирных группы фрагментация проходит путем последовательного отрыва всех ROCO-групп ( $R = CH_3, C_2H_5, CF_3CH_2$ ).

7. Впервые показано использование сорбента на основе тефлона для определения ПХБ в трансформаторном масле с помощью многослойных колонок, что позволяет достичь предела обнаружения ПХБ в масле на уровне 20 ppm.

8. Впервые методом ГХ/МС установлено, что восстановительное гидродехлорирование ПХБ и функционализированных ПХБ проходит не только в присутствии Pd-углеродных катализаторов, но и при использовании термического сольволиза в среде каменноугольного пека.

9. Методами ГХ и ГХ/МС установлено, что с увеличением степени хлорирования ПХБ, алкокси- и гидроксипроизводных ПХБ эффективность их микробиологической деструкции под действием штаммов рода *Rhodococcus* понижается, наличие гидрокси- или алкокси-группы увеличивает эффективность разложения производных ПХБ, а строение функциональной группы практически не оказывает влияние на степень деструкции. Показано, что полная деструкция ПХБ и их производных достигается за 4–14 дней и не регистрируется образование других, отличных от исходных, и опасных для окружающей среды производных ПХБ.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Дополнены и уточнены теоретические представления об образовании функционализированных ПХБ в процессах химической трансформации в зависимости от природы агентов, условий проведения взаимодействий, расположения и числа атомов хлора в исходных ПХБ. Дополнены и расширены теоретические сведения о масс-спектрометрическом распаде функционализированных ПХБ, выявлены характеристичные особенности распада в зависимости от природы, числа и расположения функциональных групп в бифенильной структуре. Установлены закономерности и специфичность газохроматографического элюирования функционализированных ПХБ. Сформулированы теоретические представления о принципах разработки методик определения ПХБ и производных ПХБ, основанных на различиях параметров газохроматографического определения (типа хроматографирования, способа детектирования, порядка элюирования), масс-спектрометрических данных, приёмов пробоотбора и пробоподготовки в зависимости от объекта и среды исследования.

Разработан и утвержден ГСО 7821-2000 состава раствора Совола в гексане, аттестованными характеристиками которого являются массовые концентрации ПХБ 52, ПХБ 101, ПХБ 138, ПХБ 153 и суммарная концентрация тетра-, пента- и гексахлорбифенилов (Свидетельство об утверждении типа стандартных образцов RU.C.02.999.A № 6533). ГСО используется для контроля качества и мониторинга окружающей среды в центрах гигиены и эпидемиологии, центрах агрохимической службы, метеоагентствах, центрах исследования воды, экологических лабораториях.

Разработана сорбционно-хроматографическая методика с использованием многослойных колонок для оценки загрязненности ПХБ отработанного трансформаторного масла с целью выбора способа его утилизации. Минимальное определяемое содержание ПХБ в трансформаторном масле при анализе в условиях ГХ-ПВД составило 0,1 %, ГХ-ЭЗД – 0,002%.

Разработана и аттестована «Методика выполнения измерений массовой концентрации полихлорированных бифенилов в воздухе рабочей зоны, промышленных

выбросах, почве, природных и сточных водах» (МВИ № 88-16358-25-2000, Свидетельство об аттестации № 253.01-03.11.252/2005). Методика является простой, экспрессной, без применения сложных способов пробоотбора, пробоподготовки, использующая доступное оборудование и позволяет проводить обнаружение ПХБ на уровне 0,1–0,5 ПДК. Методика используется в экологических лабораториях для оценки загрязненности территорий.

Разработаны методики химико-аналитической оценки эффективности восстановительного гидродехлорирования ПХБ и функционализированных ПХБ с использованием восстановительных систем, термического сольволиза в среде каменноугольного пека или при микробиологической деструкции.

**Степень достоверности полученных результатов.** Полученные в ходе выполнения диссертационной работы экспериментальные данные хорошо воспроизводимы, достоверность полученных результатов подтверждается применением в работе совокупности современных физико-химических методов исследования и высокотехнологичного сертифицированного и поверенного оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» (ЦКП «САОС»), а также статической обработкой полученных результатов.

**Апробация работы.** Результаты работы представлены на XVI, XVII Уральских конференциях по спектроскопии (Новоуральск, 2003, 2005 гг.); на научно-практических конференциях «Экологические проблемы промышленных регионов» (Екатеринбург, 2003, 2004 гг.); на II съезде ВМСО, Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (Москва, 2005 г.); на XVIII и XX Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Москва, 2007 г., Екатеринбург, 2016 г.); на I и III Всероссийских конференциях «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Краснодар, 2010, 2017 гг.); на VIII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2011» (Архангельск, 2011 г.); на Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Новочебоксарск, 2012 г.); на II съезде аналитиков России (Москва, 2013 г.); на Кластере конференций по органической химии «ОргХим-2016» (Санкт-Петербург, 2016 г.); на V и VI Международных конференциях «Химия и химическая технология» (Ереван, 2017, 2019 гг.); на XI Международной научной конференции «Микробные биотехнологии: фундаментальные и прикладные аспекты» (Минск, 2019 г.); на Международной конференции «Актуальные вопросы органической химии и биотехнологии» (Екатеринбург, 2020 г.); на Конгрессах с международным участием «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» (Екатеринбург, 2017, 2019, 2021 гг.). Работа выполнена как часть научно-исследовательских работ, проводимых по темам «Научные основы переработки техногенных образований: полихлорбифенилов, полимерных материалов и отходов производства в технически перспективные материалы» (гос.рег. № 01.2.00950744), «Формирование новых подходов к проблемам обезвреживания стойких органических загрязнителей, а также переработки возобновляемого органического сырья для получения нетоксичных материалов» (гос.рег. № 01201252810), «Создание универсальных подходов к переработке техногенных и полимерных отходов как способов их обезвреживания и получения на их основе пригодных для техники материалов» (гос. рег. № 115030310084), «Химическая подготовка техногенных полихлорбифенилов и других галогенсубстратов к микробиологической деструкции» (гос. рег. № 115030310086), «Разработка методов переработки полимерных отходов и уничтожения опасных материалов» (гос. рег. № 0398-2018-0004 АААА-А18-118020290124-0), «Разработка методов переработки полимерных отходов и опасных

органических материалов» (гос. рег. № 0398-2019-0003 АААА-А19-119012290113-8) и по проектам «Разработка фундаментальных основ интегрированных адсорбционных каталитических и микробиологических методов для охраны окружающей среды» (гос.рег. № 01.2.00950742), «Химическая функционализация галогенорганических субстратов как метод подготовки для микробиологической трансформации» (гос.рег. № 01201252808), «Трансформации полихлорбифенилов и других галогенсодержащих органических соединений в химических и микробиологических процессах» (гос. рег. № 0398-2018-0062 АААА-А18-118020290144-8), «Трансформации галогенсодержащих органических соединений в химических и микробиологических процессах» (гос. рег. № 0398-2019-0006 АААА-А19-119012290115-2), при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 18-29-24126, № 18-29-05016).

**Внедрение результатов исследования.** ГСО состава раствора Совола 7821-2000 применяется для экологической оценки окружающей среды в центрах исследования воды, гигиены и эпидемиологии, агрохимической службы, метеоагентствах, экологических лабораториях. Методики определения ПХБ в воздухе рабочей зоны, промышленных выбросах, почве, природных и сточных водах, трансформаторных маслах внедрены и используются для оценки загрязненности объектов в лабораториях экологического контроля ООО «Завод Медсинтез» и ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Самарской области».

**Публикации.** Основные результаты по материалам диссертации опубликованы в 74 работах, из них 35 статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, в том числе 28 статей в изданиях, входящих в международную базу цитирования Scopus; 2 монографии; 2 главы в монографии; 1 патент РФ на изобретения; 34 доклада и тезисов докладов в трудах всероссийских и международных научных конференций и симпозиумов.

**Личный вклад автора.** На всех этапах автор принимал непосредственное участие в постановке задач, в выборе объектов и методов исследования, в разработке методик исследования, в обсуждении и обобщении полученных результатов, написании и подготовке публикаций вместе с соавторами, вся экспериментальная часть работы по анализу ПХБ и производных ПХБ выполнена автором самостоятельно.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы, содержащего 570 библиографических ссылок. Текст работы изложен на 478 страницах, включает в себя 4 уравнения, 35 таблиц, 185 рисунков и 8 приложений.

**Благодарности.** Автор выражает свою признательность акад. О.Н. Чупахину, акад. В.Н. Чарушину и чл.корр. В.И. Салоутину за поддержку исследований и помощь в постановке задач и в обсуждении результатов; в.н.с. д.х.н. Т.И. Горбуновой, м.н.с. А.В. Мехаеву, м.н.с. Ю.А. Диковинкиной за проведение синтетических экспериментов, а также всем соавторам: О.Н. Забелиной, Е.И. Андрейкову, А.В. Пестову (ИОС УрО РАН); Т.В. Куликовой, А.В. Майоровой, К.Ю. Шуняеву (ИМЕТ УрО РАН); Д.О. Егоровой (ИЭГМ УрО РАН).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, отмечены новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен литературный обзор по способам газохроматографического разделения и анализа ПХБ с различными видами детектирования, методам извлечения ПХБ из объектов природного и технического характера, а также описаны основные подходы к химической трансформации,

переработке (обезвреживанию) индивидуальных конгенов и технических смесей ПХБ. Из литературных данных следует, что ГХ является основным методом анализа и определения ПХБ как в объектах различного характера, так и при контроле превращений ПХБ под воздействием разнообразных факторов. Показано, что на настоящий момент не установлены условия хроматографирования для разделения всех 209 индивидуальных конгенов ПХБ или составляющих технических смесей ПХБ. Для определения ПХБ в технических смесях наиболее удобно использовать ПИД, для определения следовых количеств – ЭЗД или различные виды масс-спектрометров. В зависимости от ожидаемых содержаний ПХБ в исследуемых объектах основными способами извлечения ПХБ являются жидкостная, твердофазная, мембранная или микроэкстракция. Приведённые в литературных источниках способы переработки ПХБ не обеспечивают их полной конверсии и состав образующихся продуктов практически не идентифицирован. Поэтому остается актуальным поиск экологически безопасных методов обезвреживания ПХБ, не требующих высоких экономических и энергетических затрат и обеспечивающих полное превращение технических смесей ПХБ, с обязательным аналитическим контролем образующихся продуктов.

**Во второй главе** представлены сведения о реактивах, материалах, методологической и инструментальной базе диссертационного исследования. Газохроматографические исследования проводили с использованием газовых хроматографов с пламенно-ионизационным или электрозахватным детекторами, газовых хромато-масс-спектрометров с регистрацией масс-спектров в режиме электронной ионизации и жидкостного хроматографа/масс-спектрометра с регистрацией масс-спектров в режиме электроспрей ионизации. Определение массовых долей С, Н, N проводили с использованием автоматического анализатора CHNO/S, массовой доли хлора - методом меркулометрического титрования. Основная часть экспериментальных работ проведена с использованием технических смесей ПХБ марок «Трихлорбифенил» и «Совол», применяемых в действующих конденсаторах и трансформаторах на территории РФ. Синтез индивидуальных конгенов ПХБ проводили по реакции Гомберга-Бахмана-Хея. Для исследования продуктов сульфирования проводили взаимодействие ПХБ с олеумом с последующей обработкой сульфомассы триметилортоформиатом. Нитрование ПХБ проводили смесью азотной и серной кислот, восстановление нитропроизводных - смесью  $[\text{SnCl}_2 + \text{HCl}]$ . Бромирование ПХБ проводили под действием брома в присутствии кислот Льюиса, карбоксиэтилирование поли(хлорбром)бифенилов – взаимодействием бутилакрилата в условиях реакции Хека. Гидроксилирование ПХБ проводили при взаимодействии ПХБ со щелочью в среде водного ДМСО или полиалканоламина. Для получения и исследования алкоксипроизводных ПХБ проводили взаимодействие ПХБ: с алкоксидами натрия в среде ДМСО, ДМСО-спирт; полиолами и щелочью в среде ДМСО; щелочью в среде полиэтиленгликолей; 2-аминоэтанола в присутствии щелочи. Продукты карбонилирования ПХБ предоставлены Санкт-Петербургским государственным университетом (СПбГУ).

Для разделения и выделения ПХБ из трансформаторного масла применяли многослойные колонки с различными системами сорбентов: силикагеля, полисорба-1, полихрома-1, оксида алюминия, флорисила. Для определения ПХБ в воздушных средах использовали абсорбцию в *n*-октан или адсорбцию на патронах Диапак С16, в водных объектах – жидкостную экстракцию в *n*-гексан или сорбцию на патронах Диапак С16, в почве – экстракцию в аппарате Сокслета и очистку экстрактов с помощью серной кислоты или колоночной хроматографии.

Восстановительное дехлорирование ПХБ и производных ПХБ проводили молекулярным водородом в водном или этанольном растворе щелочи и катализаторов

Pd/C или Pd/Сибунит. Гидродехлорирование ПХБ и гидроксипроизводных ПХБ при термическом сольволизе в среде каменноугольного пека (КП) проводили с использованием  $\alpha$ -фракции КП (нерастворимых в толуоле веществ).

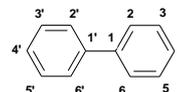
Для микробиологической деструкции ПХБ и производных ПХБ использовали штаммы *Rhodococcus wratislaviensis* КТ112-7 (КТ112-7), *Rhodococcus ruber* Р25 (Р25), выделенные из почв, загрязненных хлорароматическими соединениями, на территории РФ.

**Третья глава** посвящена исследованию и разработке подходов к идентификации ПХБ для целей аналитического контроля различных химических процессов.

Для оценки эффективности трансформации ПХБ в химических превращениях проведен ряд экспериментов по изучению взаимодействий ПХБ с электрофильными и нуклеофильными агентами и идентификация образующихся продуктов функционализации ПХБ. Так как основными объектами трансформаций являлись технические смеси ПХБ марок «Трихлорбифенил» (ОСТ 6-01-43-79) и «Совол» (ОСТ-6-01-24-85), осуществлена идентификация и количественная оценка конгенов ПХБ, входящих в состав этих смесей. По данным элементного анализа содержание хлора в смеси «Трихлорбифенил» составляет 43,5%, а в смеси «Совол» - 52,1%. Методами ГХ-ПИД и ГХ/МС установлено, что смесь «Трихлорбифенил» содержит ди-, три-, тетра- и пентахлорбифенилы, а смесь «Совол» - три-, тетра-, пента-, гекса- и гептахлорбифенилы.

Для идентификации и расчёта содержания конгенов ПХБ в исследуемых технических смесях использовали синтезированные в условиях реакции Гомберга-Бахмана-Хея моно-, ди-, три-, тетра-, пента-, гексахлорированные конгены ПХБ из соответствующих полихлоранилинов и полихлорбензолов и образцы индивидуальных конгенов ПХБ 28, ПХБ 52, ПХБ 101, ПХБ 118, ПХБ 138, ПХБ 153, ПХБ 180 (фирма «Promochem», ФРГ) (таблица 1).

Таблица 1 – Номера и расположение атомов хлора в использованных в работе конгенерах ПХБ



Номер по ИЮПАК	Расположение атомов хлора	Номер по ИЮПАК	Расположение атомов хлора	Номер по ИЮПАК	Расположение атомов хлора
2	3	52	2,5,2',5'	105	2,3,4,3',4'
5	2,3	60	2,3,4,4'	107	2,3,4,3',5'
8	2,4'	63	2,3,5,4'	110	2,3,6,3',4'
12	3,4	64	2,3,6,4'	118	2,4,5,3',4'
13	3,4'	69	2,4,6,3'	138	2,3,4,2',4',5'
15	4,4'	70	2,5,3',4'	146	2,3,5,2',4',5'
28	2,4,4'	74	2,4,5,4'	149	2,3,6,2',4',5'
29	2,4,5	75	2,4,6,4'	153	2,4,5,2',4',5'
30	2,4,6	76	3,4,5,2'	156	2,3,4,5,3',4'
31	2,5,4'	97	2,4,5,2',3'	163	2,3,5,6,3',4'
50	2,4,6,2'	101	2,4,5,2',5'	180	2,3,4,5,2',4',5'

Используя порядок элюирования в условиях ГХ-ПИД синтезированных индивидуальных конгенов проведена идентификация состава конгенов ПХБ в смесях «Трихлорбифенил» и «Совол» (рисунок 1).

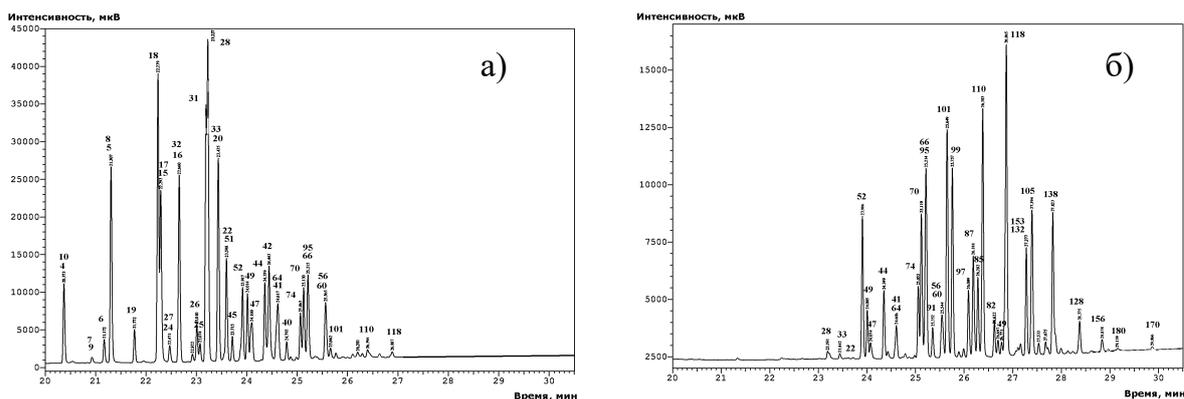


Рисунок 1 – Хроматограммы смесей «Трихлорбифенил» (а) и «Совол» (б) (номера конгенов ПХБ проведены в соответствии с номенклатурой ИЮПАК)

Количественную оценку содержания конгенов и групп ПХБ в смесях «Трихлорбифенил» и «Совол» проводили по методу внутреннего стандарта, в качестве внутреннего стандарта использовали 4,4'-дифторбифенил (ГСО № 8534-2004) и 2,4,4'-трихлорбифенил (ПХБ 28). Результаты расчёта содержаний групп конгенов ПХБ в смесях «Трихлорбифенил» и «Совол» представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Данные расчета содержания групп ПХБ в смесях «Трихлорбифенил» и «Совол» ( $N = 5$ ,  $P = 0,95$ )

Группа ПХБ	Содержание в смеси, % (число изомеров)	
	«Трихлорбифенил»	«Совол»
Дихлорбифенилы	14,5 (8)	-
Трихлорбифенилы	47,7 (15)	2,1 (3)
Тетрахлорбифенилы	29,3 (18)	19,1 (11)
Пентахлорбифенилы	3,8 (10)	51,5 (13)
Гексахлорбифенилы	<0,1	17,9 (6)
Гептахлорбифенилы	-	1,9 (2)

С целью применения в мониторинге качества объектов окружающей среды разработан и утвержден ГСО 7821-2000 состава раствора СОВОЛА в гексане, аттестованными характеристиками которого являются массовые концентрации ПХБ 52, ПХБ 101, ПХБ 138, ПХБ 153 и суммарная концентрация тетра-, пента- и гексахлорбифенилов (свидетельство об утверждении типа стандартных образцов RU.C.02.999.A № 6533 от 6.03.2020 г.).

Оценку эффективности преобразования ПХБ *электрофильными агентами* и идентификацию образующихся продуктов трансформации проводили методами ГХ-ПВД и ГХ/МС, количественную оценку содержания компонентов в продуктах реакций проводили по методу внутренней нормализации по площадям пиков соединений на хроматограммах.

Описанные в литературе примеры *сульфирования* ПХБ относятся к техническим смесям ПХБ и идентификация образующихся продуктов не проводилась. В представленной работе исследованы и идентифицированы продукты сульфирования бифенила, индивидуальных конгенов ПХБ и технических смесей «Трихлорбифенил» и «Совол» с олеумом (рисунок 2). Известно, что при сульфировании ароматических углеводородов образуются арилсульфокислоты, являющиеся полярными нелетучими соединениями, и их прямое определение методом ГХ затруднительно, поэтому для

перевода сульфокислот в соответствующие метиловые эфиры сульфомассу дополнительно обрабатывали триметилортоформатом.

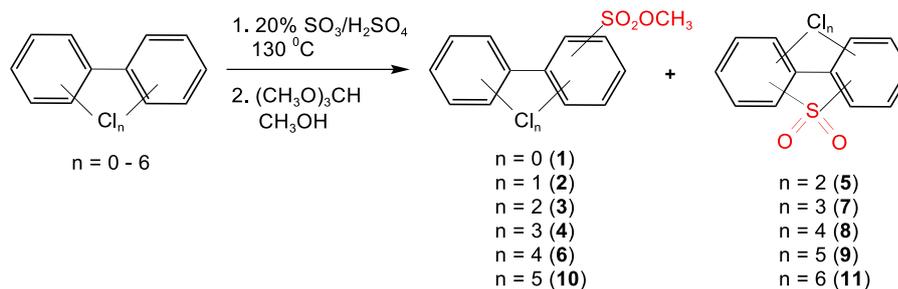


Рисунок 2 – Схема сульфирования бифенила и ПХБ

Впервые установлено, что при сульфировании бифенила, моно- (ПХБ 2), ди- (ПХБ 12) и трихлорбифенилов (ПХБ 29), в которых все атомы хлора находятся в одном из бензольных колец, достигается 100%-ная конверсия исходных субстратов и продуктами являются смеси Э1, Э2, Э3, Э4 соответственно, содержащие преимущественно метиловые эфиры бифенил- и полихлорбифенилмоносульфокислот 1-4, масс-спектры которых подобны: присутствуют пики молекулярных ионов  $[M]^+$  с относительной интенсивностью 70-100%, а их фрагментация происходит путем распада сложноэфирной группировки с образованием пиков ионов  $[M-OCH_3]^+$ ,  $[M-SO_2OCH_3]^+$ .

При сульфировании смеси дихлорбифенилов ПХБ 8, ПХБ 13, ПХБ 15, в которых атомы хлора располагаются в обоих бензольных кольцах, конверсия снижается до 93%, образуется смесь Э5, состоящая из метиловых эфиров дихлорбифенилсульфокислот 3 и S,S-диоксидов дихлордибензотиофенов 5. В масс-спектрах эфиров 3 из смеси Э5 присутствуют пики  $[M]^+$  и их фрагментация соответствует распаду  $[M]^+$  эфиров, описанных выше. В масс-спектрах S,S-диоксидов фрагментация  $[M]^+$  происходит с образованием пиков ионов  $[M-Cl]^+$ ,  $[M-SO]^+$ ,  $[M-Cl,CO]^+$ ,  $[M-Cl,SO_2]^+$  (рисунок 3).

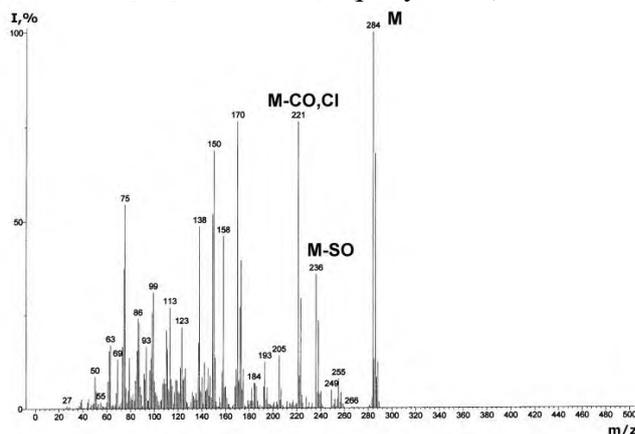


Рисунок 3 – Масс-спектр S,S-диоксида дихлордибензотиофена 5

Конверсия смеси тетрахлорбифенилов ПХБ 50, ПХБ 69, ПХБ 75, в которых атомы хлора также находятся в обоих бензольных кольцах, при сульфировании составляет 18%, при этом образуется смесь Э6, единственными составляющими которой являются метиловые эфиры тетрахлорбифенилмоносульфокислот 6, масс-спектры которых соответствуют двум типам фрагментаций молекулярного иона (рисунок 4).

В масс-спектрах первого типа присутствуют пики  $[M]^+$  максимальной интенсивности и их фрагментация соответствует распаду  $[M]^+$  эфиров 1-4, охарактеризованных выше (рисунок 4а). В масс-спектрах второго типа присутствует

пик  $[M]^{+}$  с относительной интенсивностью до 20%, а базовым является пик иона  $[M-Cl]^{+}$  (рисунок 4б). Опираясь на данные масс-спектров метилтио- и метилсульфонилпроизводных ПХБ, сделан вывод, что масс-спектры первого типа отвечают метиловым эфирам полихлорбифенилсульфокислот с расположением сульфогруппы в *мета/пара*-положении, а масс-спектры второго типа - метиловым эфирам с сульфогруппой в *орто*-положении.

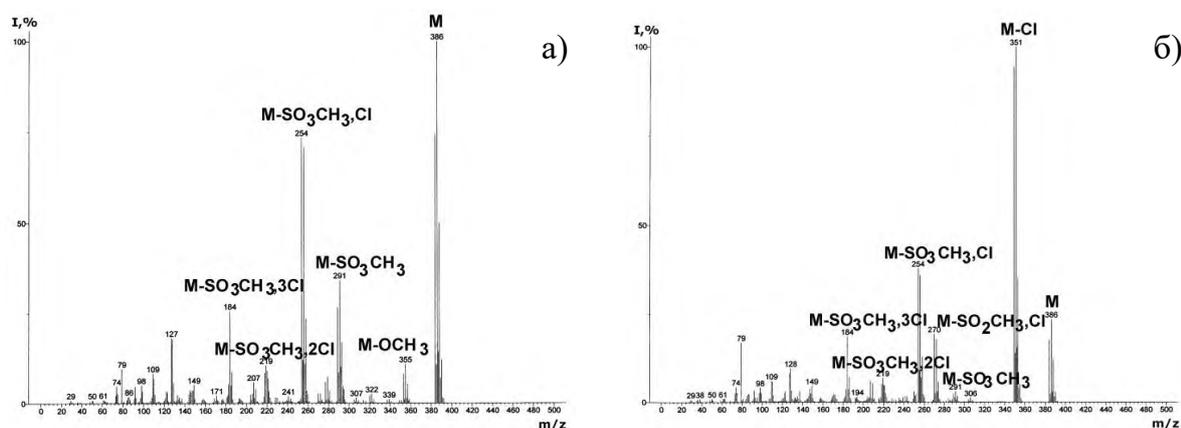


Рисунок 4 – Масс-спектры метиловых эфиров тетрачлорбифенилмоносульфокислот **6** с *мета/пара*- (а) и *орто*-положением (б) сульфогруппы

Технические смеси «Трихлорбифенил» и «Совол» вступают во взаимодействие с достаточно низкой конверсией (в обоих случаях не более 40%), при этом образуются смеси **Э7** и **Э8**, соответственно. Установлено, что соотношение полихлорбифенилсульфокислот и S,S-диоксидов полихлордифензотиофенов в смеси **Э7** составило 85:15, а в смеси **Э8** - 1:99. При этом в наибольшем количестве образуются полихлорбифенилсульфокислоты с расположением сульфогрупп в *мета/пара*-положении.

Для исследования и идентификации продуктов *нитрования* использовали индивидуальные конгенеры ПХБ и технические смеси «Трихлорбифенил» и «Совол» (рисунок 5).

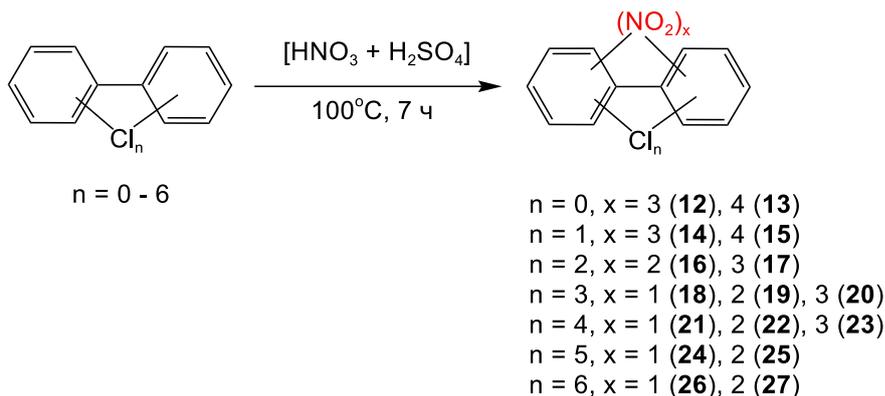


Рисунок 5 – Схема нитрования бифенила и ПХБ

Показано, что в выбранных условиях реакции все субстраты подвергаются исчерпывающей конверсии и число внедрённых нитрогрупп зависит от количества и расположения атомов хлора в ароматических циклах - чем меньше атомов хлора в структуре конгенера ПХБ, тем более глубоко протекает его нитрование (таблица 3).

Таблица 3 – Результаты нитрования бифенила, конгенов и смесей ПХБ

Исходное соединение	Шифр смеси продуктов	Число нитро-групп			
		1	2	3	4
Бифенил	Э9	-	-	4,2 (1)	95,8 (4)
ПХБ 2	Э10	-	-	79,9 (8)	20,1 (2)
ПХБ 12	Э11	-	19,9 (4)	80,1 (5)	-
Смесь ПХБ 8,13,15	Э12	-	90,0 (9)	10,0 (4)	-
ПХБ 29	Э13	-	77,5 (6)	22,5 (3)	-
ПХБ 30	Э14	-	98,8 (3)	1,2 (3)	-
Смесь ПХБ 50,69,75	Э15	-	97,6 (6)	2,4 (4)	-
Смесь «Трихлорбифенил»	Э16	2,45 (7)	84,2 (43)	8,0 (9)	-
Смесь «Совол»	Э17	20,7 (15)	76,8 (34)	-	-

Установлено, что продуктами нитрования бифенила (смесь Э9) являются три- **12** и тетранитропроизводные **13** с доминирующим содержанием последних. В масс-спектре тринитробифенила **12** регистрируется пик  $[M]^+$  с интенсивностью 18%, а его фрагментация происходит путём последовательного отрыва нитрогрупп с регистрацией пиков ионов  $[M-OH]^+$ ,  $[M-NO]^+$ ,  $[M-NO-CO]^+$ ,  $[M-NO_2]^+$  и т.д. Базовым пиком является пик иона  $[M-3NO_2]^+$ . Масс-спектры тетранитробифенилов **13** отвечают двум типам фрагментации  $[M]^+$ . В первом случае пик  $[M]^+$  имеет максимальную интенсивность, во втором случае интенсивность пика  $[M]^+$  составляет менее 1% и максимальной интенсивностью обладает пик иона  $[M-NO_2]^+$ .

При изучении масс-спектров нитропроизводных ПХБ установлено, что в зависимости от расположения и количества атомов хлора и нитрогрупп в молекуле фрагментация  $[M]^+$  проходит тремя путями (рисунок 6).

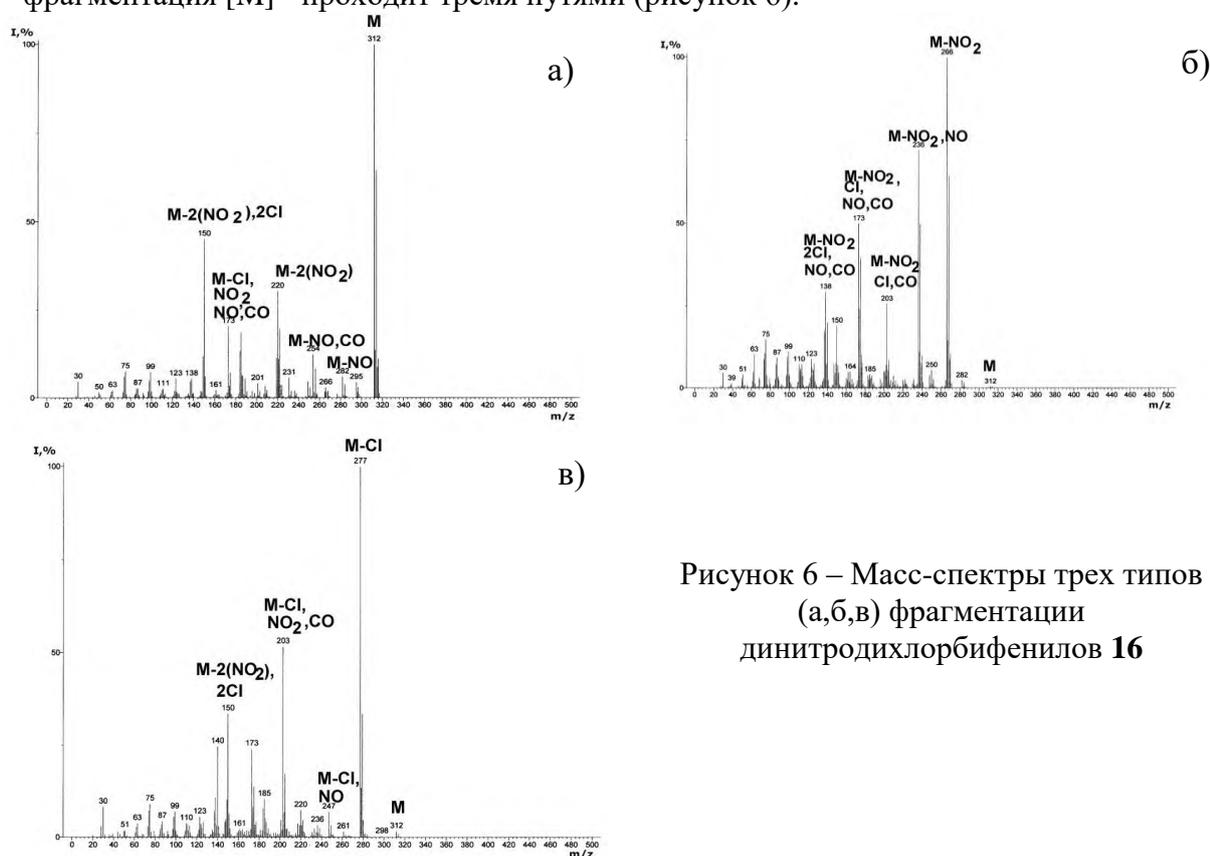


Рисунок 6 – Масс-спектры трех типов (а,б,в) фрагментации динитродихлорбифенилов **16**

Так, в первом случае пик  $[M]^+$  имеет максимальную интенсивность (рисунок 6а), во втором – интенсивность пика  $[M]^+$  составляет менее 1%, а максимально интенсивным является пик иона  $[M-NO_2]^+$  (рисунок 6б), в третьем – пик  $[M]^+$  обладает интенсивностью не более 5% или может отсутствовать, а базовым является пик иона  $[M-Cl]^+$  (рисунок 6в).

При этом фрагментации  $[M]^+$  для нитропроизводных, полученных на основе бифенила, моно- и дихлорбифенилов с расположением атомов хлора в одном кольце бифенильной структуры, соответствуют 1-му и 2-му типам распада, для нитропроизводных, полученных на основе дихлорбифенилов с расположением атомов хлора в обоих кольцах бифенильной структуры соответствуют все три типа, а для нитропроизводных три-, тетра-, пента- и гексахлорбифенилов – 1-й и 3-й типы распада. Таким образом, сделан вывод, что 2-й и 3-й тип фрагментации соответствует нитропроизводным с расположением нитро-группы в *орто*-положении, а 1 тип – с расположением в *мета/пара*-положении.

Для идентификации *аминопроизводных* ПХБ проводили обработку нитропроизводных ПХБ смесью  $[SnCl_2 + HCl]$  (рисунок 7).

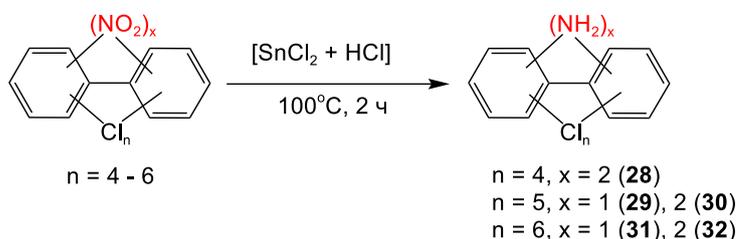


Рисунок 7 – Схема восстановления нитропроизводных ПХБ

Установлено, что в этом случае конверсия смеси исходных нитропроизводных составила 100% и образуется смесь **Э18**, состоящая из моно- и диаминопроизводных **28-32** с преимущественным содержанием последних.

Масс-спектры *аминопроизводных* ПХБ в отличие от масс-спектров нитропроизводных ПХБ соответствуют одному типу фрагментации: пики  $[M]^+$  имеют максимальную интенсивность, затем происходит последовательный отрыв атомов хлора и  $CNH_2$ -групп.

Для изучения и идентификации продуктов *бромирования* проводили взаимодействия смесей «Трихлорбифенил» и «Совол» с бромом в присутствии кислоты Льюиса ( $AlBr_3$ ) (рисунок 8).

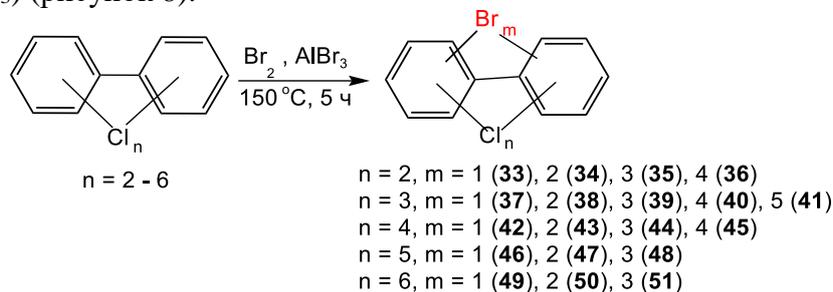


Рисунок 8 – Схема бромирования ПХБ

При бромировании конверсия смеси «Трихлорбифенил» составила 93%, смеси «Совол» - 88%. Установлено, что в результирующих смесях **Э19** и **Э20** остаются непрореагировавшие высокохлорированные ПХБ, с увеличением степени хлорирования исходных ПХБ уменьшается доля ди-, три- и тетрабромпроизводных и возрастает доля монобромпроизводных ПХБ (таблица 4).

Таблица 4 – Результаты бромирования смесей ПХБ

Смесь	Шифр смеси продуктов	Содержание продуктов, % (число изомеров)					
		ПХБ	число атомов брома в производных				
			1	2	3	4	5
«Трихлорбифенил»	Э19	8,4 (9)	39,9 (25)	38,3 (22)	10,5 (13)	1,4 (6)	0,2 (2)
«Совол»	Э20	11,5 (9)	51,9 (27)	28,6 (28)	4,7 (10)	-	-

Для масс-спектров бромированных ПХБ характерно наличие высокоинтенсивных пиков  $[M]^+$ . Благодаря специфическому распространению изотопов хлора и брома, соотношение которых составляет для  $Cl^{35}$  и  $Cl^{37}$  3:1, а для  $Br^{79}$  и  $Br^{81}$  1:1, состав и распределение пиков в мультиплете  $[M]^+$  очень сложные. Для подтверждения идентификации образующихся поли(хлорбром)бифенилов проведено сравнение полученных и рассчитанных интенсивностей пиков в мультиплете по формуле [1]:

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

где  $a$  и  $b$  – природное соотношение изотопов соответствующего элемента (Cl или Br);  $n$  – число атомов элемента в ионе.

Установлено, что экспериментально полученные ( $I_{\text{экспер}}$ ) и расчетные ( $I_{\text{расч}}$ ) интенсивности пиков в мультиплетях молекулярных ионов практически совпадают, данные для типичных моно-, ди-, три-, тетра- и пентабромированных поли(бромхлор)бифенилов представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Распределение и интенсивности пиков в мультиплетях молекулярных ионов поли(хлорбром)бифенилов

Ион	Брутто-формула (Номер производного)				
	$C_{12}H_6Cl_3Br$ (37)	$C_{12}H_5Cl_3Br_2$ (38)	$C_{12}H_4Cl_3Br_3$ (39)	$C_{12}H_3Cl_3Br_4$ (40)	$C_{12}H_2Cl_3Br_5$ (41)
	$m/z / I_{\text{экспер}}, \% (I_{\text{расч}}, \%)$				
M	334/53 (50)	412/33 (30)	490/18 (16)	568/10 (9)	646/18 (5)
M+2	336/100 (100)	414/95 (90)	492/65 (63)	570/51 (44)	648/64 (28)
M+4	338/63 (67)	416/100 (100)	494/100 (100)	572/98 (91)	650/100 (71)
M+6	340/17 (10)	418/51 (51)	496/79 (79)	574/100 (100)	652/56 (100)
M+8	342/2 (1)	420/12 (12)	498/31 (33)	576/57 (63)	654/32 (85)
M+10	-	422/1 (1)	500/6 (7)	578/17 (22)	656/13 (45)
M+12	-	-	502/1 (1)	580/3 (4)	658/2 (14)
M+14	-	-	-	582/1 (0.3)	660 /1 (2)
M+16	-	-	-	-	662 /0.1 (0.2)

Для большинства идентифицированных бромпроизводных ПХБ максимальной интенсивностью обладает пик  $[M+4]^+$  и с увеличением числа атомов хлора и брома в молекуле увеличивается число пиков в мультиплете и достигает  $[M+16]^+$ . Фрагментация молекулярных ионов бромированных ПХБ происходит путем отрыва

[1] Лебедев, А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А. Т. Лебедев. – М.: Техносфера, 2015. – 704 с.

атомов хлора и/или брома в различных последовательностях независимо от их числа в структуре производного.

С использованием масс-спектрометрических данных, полученных при идентификации ПХБ и бромпроизводных ПХБ, проведена идентификация продуктов 2-карбоксииэтилирования смеси поли(хлорбром)бифенилов Э20 (рисунки 9).

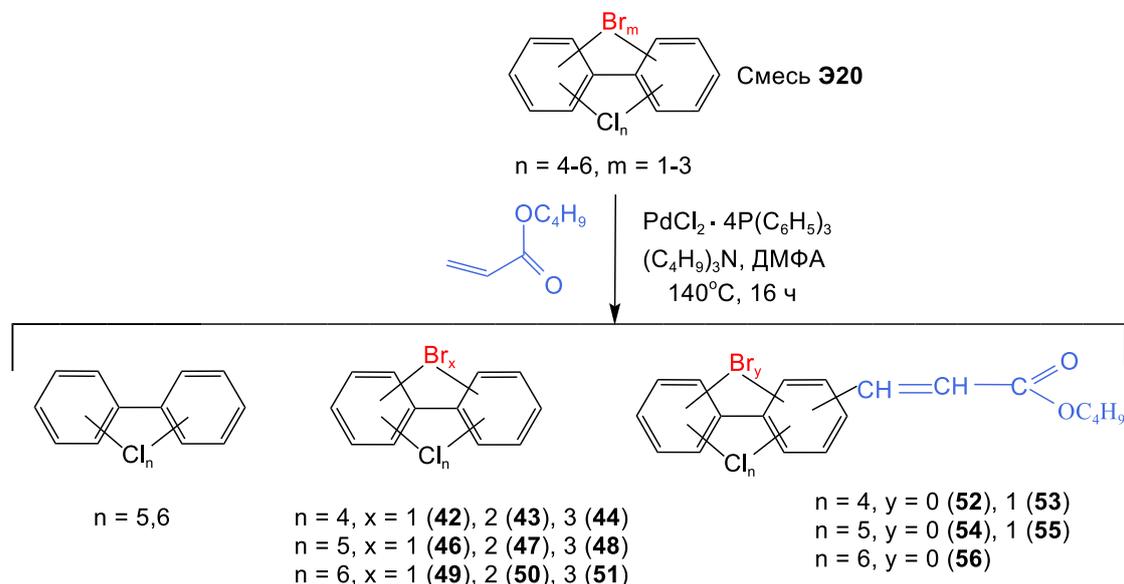


Рисунок 9 – Схема 2-карбоксииэтилирования поли(хлорбром)бифенилов

Анализ методом ГХ/МС показал, что реакционная смесь (смесь Э21) состоит из непрореагировавших пента- и гексахлорбифенилов, моно- и дибромпроизводных тетра-, пента- и гексахлорбифенилов 42-44, 46-51 (суммарно 54%), а также из бутиловых эфиров галогенированных фенилкоричных кислот 52-56 (суммарно 46%), при этом максимальную долю среди полученных эфиров составляют продукты 54.

Для масс-спектров исследуемых бутиловых эфиров галогенированных фенилкоричных кислот характерно два типа фрагментации молекулярных ионов. В первом случае пик  $[\text{M}]^+$  регистрируется с относительной интенсивностью 15-20%, базовым является пик иона с  $m/z$  57  $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$  и распад происходит с регистрацией пиков ионов  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$ ,  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{OH}]^+$ ,  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{OH}-\text{CO}]^+$ ,  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{OH}-\text{CO}-\text{Cl}]^+$ . Во втором случае фрагментация пик  $[\text{M}]^+$  имеет интенсивность 1-3%, базовый - пик иона  $[\text{M}-\text{Cl}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$ , а пик иона с  $m/z$  57 регистрируется с интенсивностью 4-5%.

Таким образом, аналитический контроль взаимодействий ПХБ с электрофильными агентами показал, что при сульфировании конверсия ПХБ составила 18-100% в зависимости от расположения и числа атомов хлора в исходных субстратах, при нитровании – 100% во всех случаях, при бромировании 88-93%. Показано, что при сульфировании ПХБ возможно введение только одной сульфогруппы, при нитровании - от 1 до 4 нитро-групп, при бромировании - до 5 атомов брома. Установлено, что масс-спектры метиловых эфиров (полихлорбифенил)моносulфокислот отвечают двум типам фрагментации, нитропроизводных ПХБ - трем типам распада, бромированных ПХБ - одному типу фрагментации. Для масс-спектров аминокислотных производных ПХБ характерен один тип распада, а для масс-спектров бутиловых эфиров галогенированных фенилкоричных кислот – два типа фрагментации.

Комплексное исследование взаимодействий ПХБ с нуклеофильными агентами проводилось методами ГХ-ПИД и ГХ/МС с учетом ранее полученных данных по идентификации качественного и количественного состава смесей «Трихлорбифенил» и

«Совол», в том числе для пополнения библиотеки масс-спектрометрических данных по функционализированным ПХБ.

Для исследования продуктов *гидроксилирования* проводили взаимодействие смеси «Совол» с водным раствором щелочи в среде ДМСО (рисунок 10).

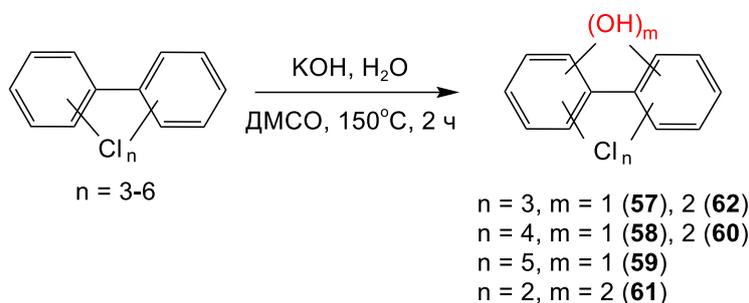


Рисунок 10 – Схема гидроксилирования ПХБ

Установлено, что результирующая смесь (смесь **Н1**) содержит три- (1%) и тетрахлорбифенилы (15%) и основные продукты: моногидрокситрихлорбифенилы **57** (10%), моногидрокситетрахлорбифенилы **58** (56%), моногидроксипентахлорбифенилы **59** (15%), дигидрокситетрахлорбифенилы **60** (3%). Отмечены следовые содержания суммарно менее 1% дигидроксидихлорбифенилов **61** и дигидрокситрихлорбифенилов **62** (рисунок 10). Для масс-спектров гидроксипроизводных ПХБ характерно наличие высокоинтенсивных, во многих случаях базовых, пиков  $[M]^+$  и его фрагментация происходит сначала уходом одного или двух атомов хлора, а затем отрывом HCO-групп.

При изучении продуктов *метоксилирования* как индивидуальных конгенов ПХБ, так и смесей «Трихлорбифенил» и «Совол» (рисунок 11) показано, что во всех случаях образуются многокомпонентные смеси метоксипроизводных (таблица 6).

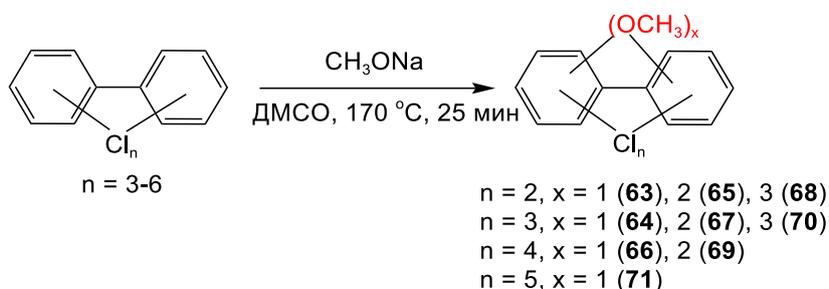


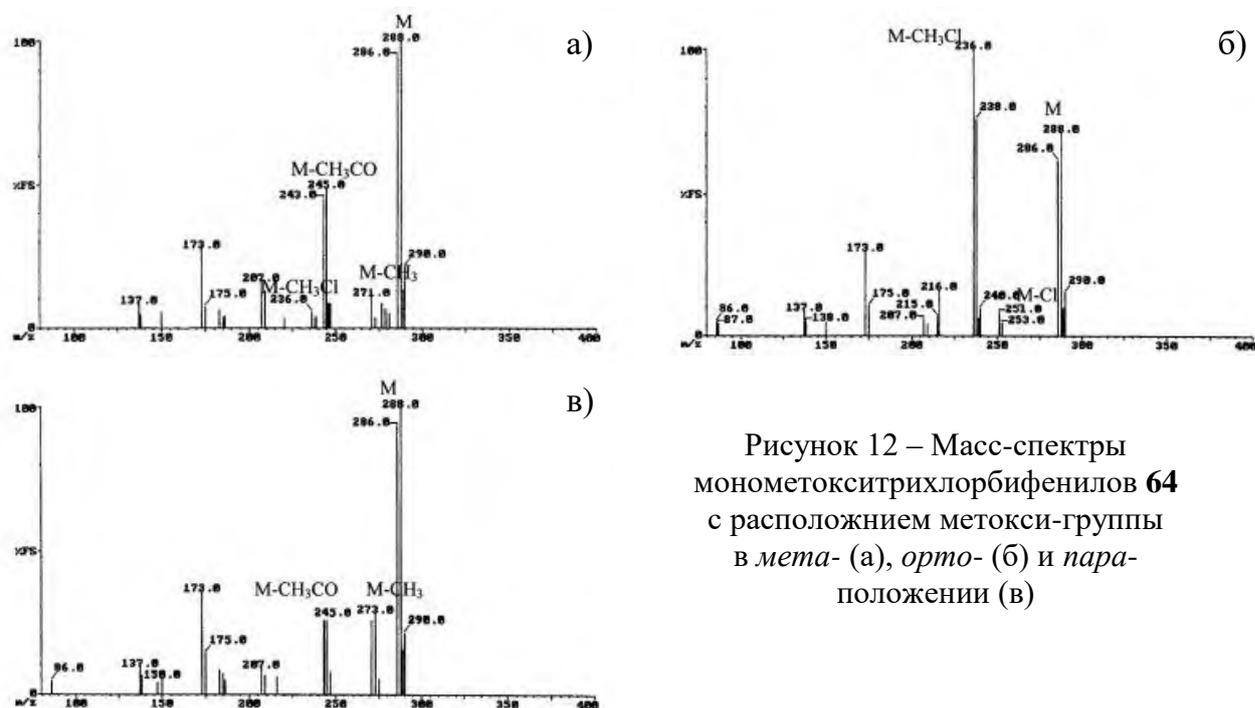
Рисунок 11 – Схема взаимодействия ПХБ с метоксидом натрия в течение 25 мин

В масс-спектрах всех метоксипроизводных ПХБ пики  $[M]^+$  являются, в основном, базовыми.

Масс-спектры монометоксипроизводных ПХБ **63,64,66,71** отвечают трем видам фрагментации. С использованием литературных данных установлено, что наличие пиков ионов  $[M-CH_3]^+$  и  $[M-CH_3CO]^+$  равной интенсивности соответствует *пара*-метоксипроизводным ПХБ, наличие пиков ионов  $[M-CH_3CO]^+$  средней интенсивности соответствует *мета*-метоксипроизводным, а наличие пиков ионов  $[M-Cl]^+$  и  $[M-CH_3Cl]^+$  (иногда базовых) – *орто*-метоксипроизводным ПХБ (рисунок 12).

Таблица 6 – Результаты взаимодействия конгенов ПХБ и смеси ПХБ с метоксидом натрия

Исходное соединение	Шифр смеси продуктов	Число метокси-групп		
		1	2	3
		Содержание метоксипроизводных, % (число изомеров)		
ПХБ 70	<b>H2</b>	27,9 (3)	72,1 (2)	-
Смесь ПХБ 60,64,63,74	<b>H3</b>	71,2 (13)	28,8 (6)	-
ПХБ 101	<b>H4</b>	87,2 (3)	12,8 (2)	-
Смесь ПХБ 97,118	<b>H5</b>	68,0 (6)	32,0 (5)	-
Смесь ПХБ 105,107,110,118	<b>H6</b>	-	88,8 (4)	11,2 (5)
ПХБ 156	<b>H7</b>	62,9 (3)	15,2 (2)	21,9 (2)
ПХБ 163	<b>H8</b>	-	12,5 (6)	87,5 (6)
Смесь ПХБ 138,146,149,153	<b>H9</b>	25,3 (11)	66,3 (17)	8,4 (7)
Смесь «Совол»: трихлорбифенилы тетрахлорбифенилы пентахлорбифенилы гексахлорбифенилы	<b>H10</b>	5,0 (4) 21,0 (12) 24,0 (12) -	- 4,0 (2) 19,0 (13) 10,0 (10)	- - 3,0 (4) 5,0 (3)

Рисунок 12 – Масс-спектры монометокситрихлорбифенилов **64** с расположением метокси-группы в *мета*- (а), *орто*- (б) и *пара*-положении (в)

Для диметоксипроизводных ПХБ **65,67,69** регистрируются масс-спектры двух типов фрагментации молекулярного иона. В первом случае зарегистрированы пики ионов  $[M-CH_3Cl]^+$  и  $[M-CH_3Cl-CH_3]^+$ . На основании масс-спектрометрических данных монометоксипроизводных ПХБ, можно сделать вывод, что в таких производных одна из метокси-групп находится в *орто*-положении. Во втором случае присутствуют пики ионов  $[M-CH_3]^+$  и  $[M-CH_3CO]^+$ , следовательно, метокси-группы находятся в *мета*- или *пара*-положениях.

Масс-спектры триметоксипроизводных ПХБ **68,70** отвечают одному типу фрагментации и содержат, в основном, характеристические пики ионов  $[M-CH_3]^+$ ,  $[M-CH_3CO]^+$ ,  $[M-CH_3Cl]^+$ ,  $[M-CH_3Cl,CH_3]^+$  и  $[M-CH_3Cl,CH_3CO]^+$ .

С помощью полученных масс-спектрометрических данных гидрокси- и метоксипроизводных ПХБ удалось идентифицировать моно-, ди-, триметокси- и моногидроксипроизводные ПХБ, образующиеся при взаимодействии смесей «Трихлорбифенил» и «Совол» с метоксидом натрия в течение 10 ч (рисунок 13). Кроме того, впервые были идентифицированы смешанные метокси(гидрокси)производные ПХБ **76-81**. Дальнейшее увеличение времени реакции приводит к образованию токсичного дихлордифензофурана.

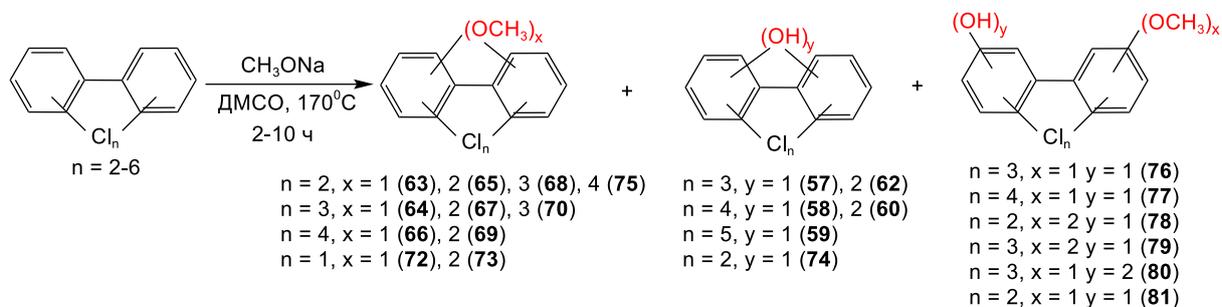


Рисунок 13 – Схема взаимодействия ПХБ с метоксидом натрия в течение 2-10 ч

В масс-спектрах метокси(гидрокси)производных ПХБ присутствуют пики  $[\text{M}]^+$  высокой интенсивности, их фрагментация соответствует двум типам и проходит подобно фрагментации монометоксипроизводных ПХБ. Часть масс-спектров содержит пики ионов  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{Cl}]^+$  высокой интенсивности или являющиеся базовыми (рисунок 14а), что соответствует нахождению метокси-группы в *орто*-положении. Другая часть масс-спектров содержит в качестве базовых пики  $[\text{M}]^+$  и пики ионов  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{CO}]^+$  и  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  средней интенсивности (рисунок 14б), что соответствует нахождению метокси-группы в *пара*-положении.

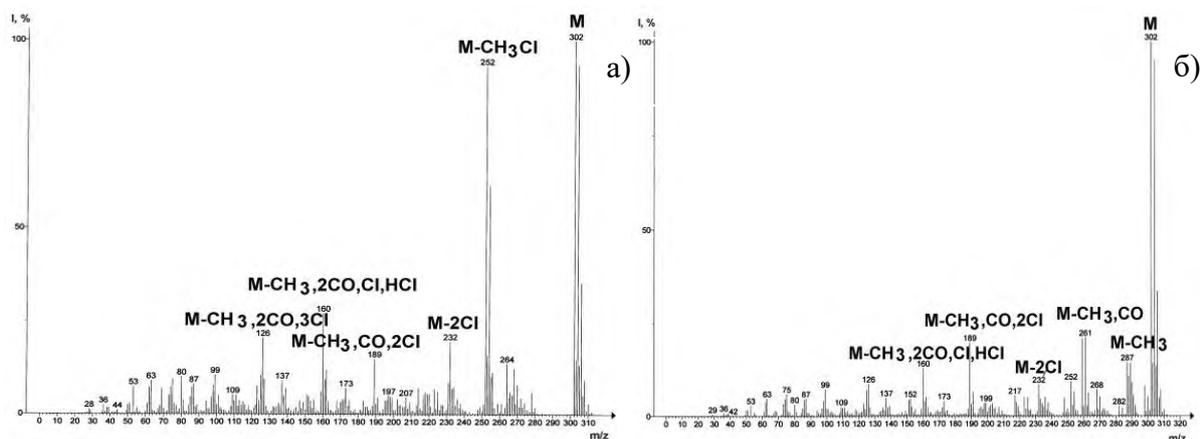


Рисунок 14 – Масс-спектры двух типов фрагментации метокси(гидрокси)трихлорбифенила **76** (а,б)

Для оценки эффективности преобразования и особенностей фрагментаций молекулярных ионов других алкоксипроизводных ПХБ проведено изучение продуктов взаимодействий смеси «Совол» с алкоксидами натрия на основе этилового, *n*-пропилового, *изо*-пропилового, *n*-бутилового, *втор*-бутилового, *трет*-бутилового, аллилового, бензилового и 2,2,2-трифторэтилового спиртов (рисунок 15). Результаты анализа продуктов реакций алкоксилирования представлены в таблице 7.

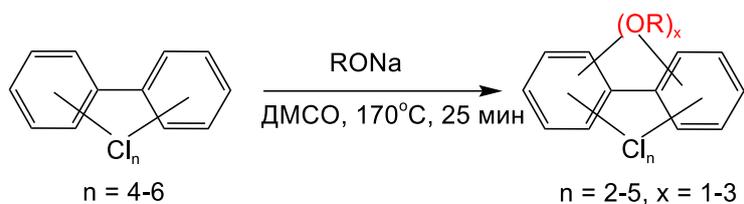


Рисунок 15 – Схема взаимодействия ПХБ с алкоксидами натрия

Таблица 7 – Состав и содержание продуктов взаимодействий смеси «Совол» с алкоксидами натрия (RONa)

Соединение	R (Шифр смеси продуктов)							
	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (H15)	O- <i>n</i> - C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (H16)	O- <i>i</i> - C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (H17)	O- <i>n</i> - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (H18)	O- <i>sec</i> - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (H19)	OCH <sub>2</sub> - CH=CH <sub>2</sub> (H20)	OCH <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (H21)	OCH <sub>2</sub> - -CF <sub>3</sub> (H22)
	Содержание, % (Номер производного)							
ПХБ	5	6	5	22	65	20	70	31
C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> R	3 (82)	-	3 (97)	-	-	-	-	-
C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> R	16 (83)	18 (90)	16 (98)	11 (105)	4 (111)	8 (114)	3 (120)	5 (123)
C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> R	6 (84)	40 (91)	20 (99)	26 (106)	23 (112)	27 (115)	26 (121)	41 (124)
C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> R	-	-	-	-	4 (113)	-	4 (122)	5 (125)
C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> (R) <sub>2</sub>	7 (85)	6 (92)	9 (100)	>1 (107)	-	5 (116)	-	>1 (126)
C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> (R) <sub>2</sub>	35 (86)	11 (93)	25 (101)	20 (108)	-	18 (117)	-	7 (127)
C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> (R) <sub>2</sub>	7 (87)	15 (94)	12 (102)	14 (109)	-	15 (118)	-	8 (128)
C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> (R) <sub>3</sub>	11 (88)	>1 (95)	2 (103)	-	-	2 (119)	-	1 (129)
C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> (R) <sub>3</sub>	11 (89)	3 (96)	6 (104)	3 (110)	-	-	-	1 (130)

Анализ продуктов взаимодействия смеси «Совол» с этоксидом (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa) (смесь **H15**), *n*-пропоксидом (*n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ONa) (смесь **H16**) или *изо*-пропоксидом натрия (*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ONa) (смесь **H17**) показал, что качественный и количественный состав образующихся продуктов в результирующих смесях подобен. При этом остается непрореагировавших 5–6% ПХБ (три- и тетрахлорбифенилов) и в качестве продуктов реакции образуются моно-, ди- и триалкоксиполихлорбифенилы с содержанием 2–4 атомов хлора. В наибольшем количестве содержатся моно- и диалкоситрихлорбифенилы.

В масс-спектрах этоксипроизводных **82-89** присутствуют достаточно интенсивные пики [M]<sup>+</sup> и характерно наличие пиков ионов, отвечающих последовательному выбросу молекул этилена (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) с образованием пиков ионов, соответствующих моно-, ди- или тригидроксиполихлорбифенилу в зависимости от числа внедренных этокси-групп и обладающих наибольшей интенсивностью (рисунок 16а).

Фрагментация  $[M]^+$  в масс-спектрах *n*-пропокси- **90-96** и *изо*-пропоксипроизводных **97-104**, в основном, подобна (рисунок 16б). Во всех спектрах имеются пики  $[M]^+$  невысокой интенсивности. В целом, распад пропоксизамещенных ПХБ как нормального, так и *изо*-строения, идет по схеме, рассмотренной ранее для этоксипроизводных: основное направление отщепление молекул *изо*- или *n*-пропилена ( $C_3H_6$ ).

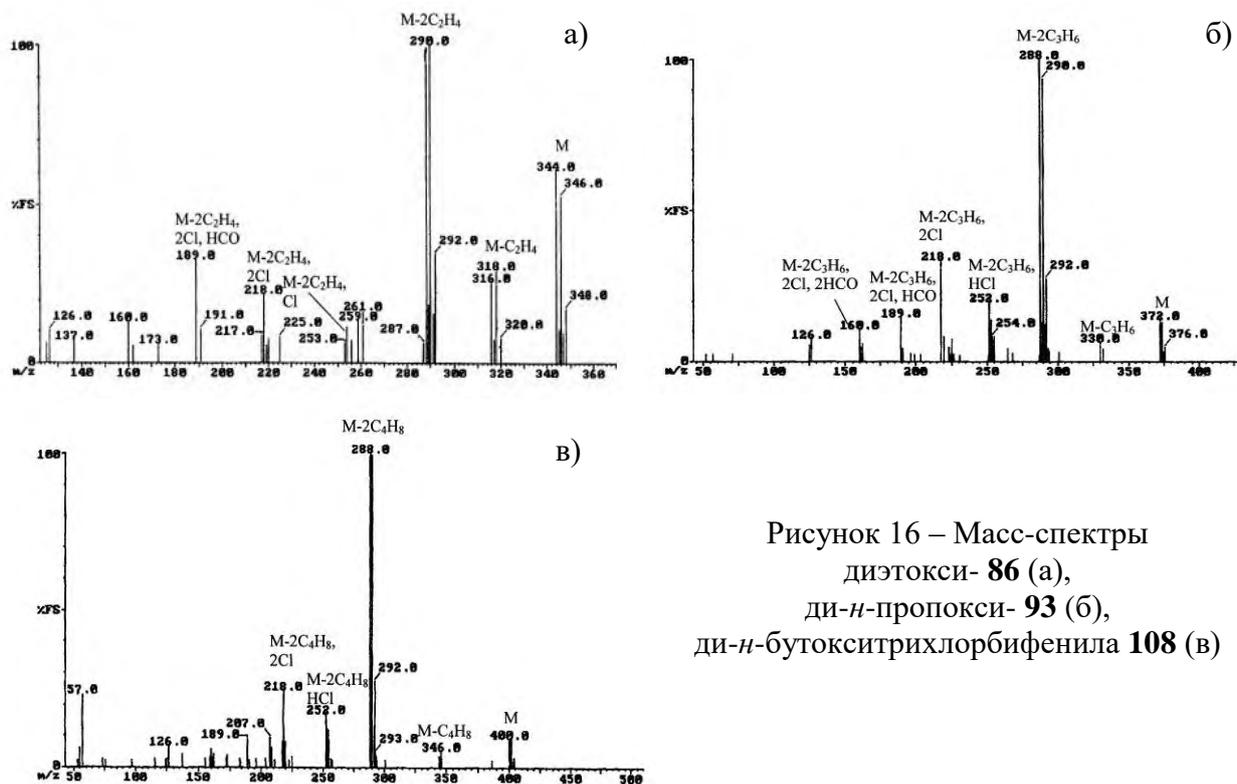


Рисунок 16 – Масс-спектры  
диэтокси- **86** (а),  
ди-*n*-пропокси- **93** (б),  
ди-*n*-бутокситрихлорбифенила **108** (в)

При анализе продуктов реакции смеси «Совол» с *n*-бутоксидом ( $C_4H_9ONa$ ) (смесь **Н18**), *втор*-бутоксидом (*sec*- $C_4H_9ONa$ ) (смесь **Н19**) и *трет*-бутоксидом натрия (*tert*- $C_4H_9ONa$ ) показано, что взаимодействия проходят менее эффективно. При взаимодействии с *n*-бутоксидом натрия в продуктах реакции остаётся около 20% три- и тетрахлорбифенилов и в качестве продуктов образуются моно-, ди- и трибутоксиполихлорбифенилы **105-110** с доминирующим содержанием монобутокситетрахлорбифенилов **106** и дибутокситрихлорбифенилов **108**. При взаимодействии с *втор*-бутоксидом натрия в результирующей смеси остаётся около 65% ПХБ, а в качестве продуктов зарегистрированы только монозамещенные буюксипроизводные ПХБ **110-113**. При анализе продуктов взаимодействия с *трет*-бутоксидом натрия регистрировались только исходные ПХБ и производных, содержащих *трет*-бутоксидную группу не обнаружены. Фрагментация  $[M]^+$  буюксизамещённых ПХБ аналогична описанной выше для этокси- или пропоксипроизводных ПХБ (рисунок 16в).

В результате идентификации продуктов взаимодействия смеси «Совол» с аллоксидом натрия ( $CH_2=CHCH_2ONa$ ) (смесь **Н20**) показано, что остаётся примерно 20% непрореагировавших ПХБ и образуются также моно-, ди- и триаллилоксипроизводные **114-119**. Для масс-спектров аллилоксипроизводных ПХБ характерным является наличие пиков  $[M]^+$  в качестве базовых. Основными регистрируются пики ионов, образующиеся при отрыве аллена,  $C_3H_5O$ -группы, и пики

ионов, характерные для фрагментации фенилаллиловых эфиров и образующиеся при последовательном отрыве HCO- и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl-групп.

Исследование продуктов взаимодействия смеси «Совол» с бензокси́дом натрия (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>ONa) (смесь **H21**) показало, что в смеси остаётся примерно 70% непрореагировавших ПХБ и образуются только монобенилоксипроизводные **120-122**, в масс-спектрах которых присутствуют пики [M]<sup>+</sup> с интенсивностью до 6% и их распад проходит путём отрыва фрагментов [M-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [M-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup>, [M-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CO]<sup>+</sup>. Базовым является пик иона с m/z 91, соответствующий [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

При анализе продуктов взаимодействия смеси «Совол» с 2,2,2-трифторэтанолом (смесь **H22**) в присутствии щелочи в среде ДМСО, показано, что конверсия исходных ПХБ составила менее 70%. При этом тетрахлорбифенилы образуют преимущественно моно(2,2,2-трифторэтокси)производные **123**; пентахлорбифенилы - моно- **124** и ди(2,2,2-трифторэтокси)-производные **127**; гексахлорбифенилы - моно- **125**, ди- **128** и три(2,2,2-трифторэтокси)производные **130**, с преимущественным содержанием дизамещённых производных.

Характерной особенностью масс-спектров всех 2,2,2-трифторэтоксипроизводных ПХБ является наличие базовых пиков [M]<sup>+</sup>, фрагментация которых схожа с фрагментацией монометоксипроизводных ПХБ.

Масс-спектры отвечают двум типам фрагментации. В первом случае регистрируются пики ионов [M-Cl]<sup>+</sup> и [M-CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup>, аналогично пикам ионов [M-Cl]<sup>+</sup> и [M-CH<sub>3</sub>Cl]<sup>+</sup>, характерным для *орто*-замещённых метоксипроизводных (рисунок 17а). Во втором случае регистрируются пики ионов, образующихся при отрыве CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>- и CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CO-групп, аналогично отрыву CH<sub>3</sub>- и CH<sub>3</sub>CO-групп, характерных для *пара*-метоксипроизводных (рисунок 17б).

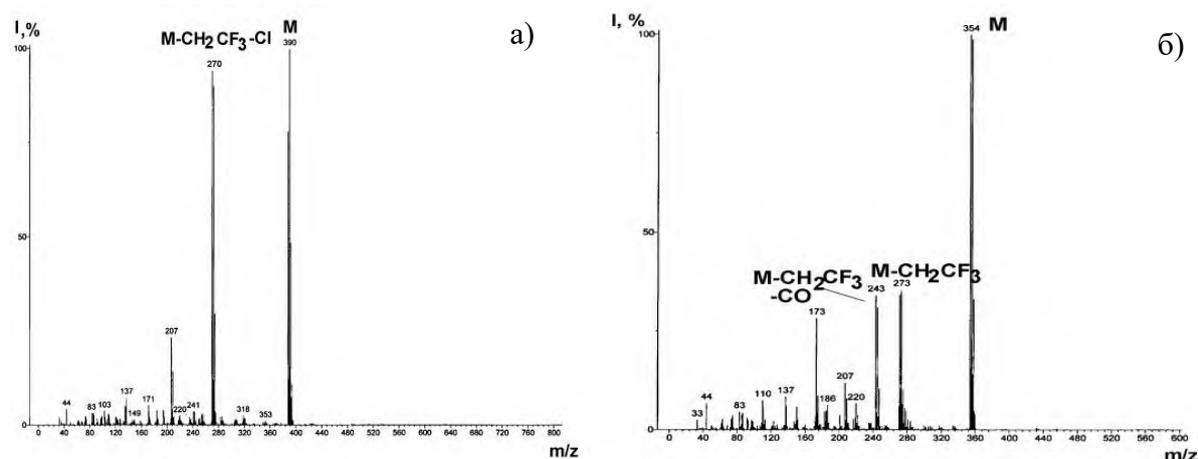


Рисунок 17 – Масс-спектры 2,2,2-трифторэтокситетрахлорбифенила **124** двух типов фрагментации

Для ди(2,2,2-трифторэтокси)производных ПХБ регистрируются пики ионов, образующихся при отрыве [M-CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>Cl]<sup>+</sup>, затем происходит отрыв второй CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-группы и последовательный отрыв CO и Cl. Масс-спектры три(2,2,2-трифторэтокси)производных ПХБ в индивидуальном виде зафиксировать не удалось, эти соединения всегда элюировались совместно с другими производными. Интенсивность пиков в масс-спектрах была низкой, но для этих производных регистрируются пики [M]<sup>+</sup> и ионов [M-CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>Cl]<sup>+</sup>.

Таким образом, установлено, что масс-спектрометрический распад в условиях электронной ионизации алкоксипроизводных ПХБ мало зависит от строения алкокси-группы. В масс-спектрах всех алкоксипроизводных ПХБ присутствуют пики

молекулярных ионов, но их интенсивность понижается с увеличением длины алкильного заместителя. Только для метокси-, метокси(гидрокси)- и (2,2,2-трифторэтокси)производных ПХБ характерны различия в фрагментации молекулярных ионов в зависимости от расположения алкокси-группы в *орто*-, *мета*- или *пара*-положении. С увеличением длины алкильного заместителя основное направление при масс-спектрометрическом распаде – это последовательный выброс алкена с регистрацией пиков ионов, соответствующих моно-, ди- или тригидрокси-полихлорбифенилу в зависимости от числа внедренных алкокси-групп и обладающих максимальной интенсивностью.

Для идентификации и изучения производных ПХБ, образующихся при добавлении соразтворителя в зону реакции с алкоксидами натрия для упрощения процессов обезвреживания ПХБ, проведен анализ продуктов взаимодействия смесей ПХБ с метоксидом натрия в среде ДМСО и метанола (рисунок 18).

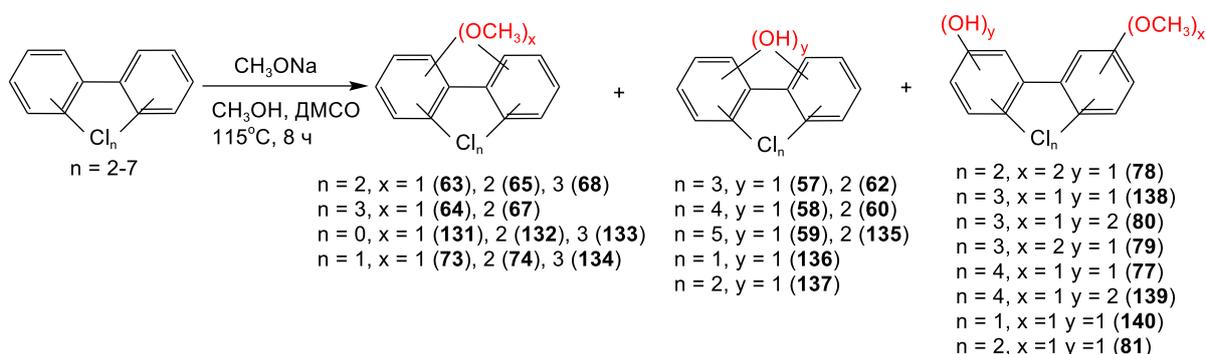


Рисунок 18 – Схема взаимодействия ПХБ с метоксидом натрия в среде ДМСО/метанол

Показано, что через 8 ч в случае смеси «Совол» достигается ее полная конверсия (смесь **H23**), а при взаимодействии со смесью «Трихлорбифенил» конверсия составляет 95% (смесь **H25**). На основании ранее сформированной библиотеки масс-спектров производных ПХБ было установлено, что продуктами взаимодействия являются метокси- **63-65,67,68,73,74,131-134**, гидрокси- **57-60,62,135-137** и метокси(гидрокси)производные **77-81,138-140** (рисунок 18) с доминирующим содержанием гидроксипроизводных ПХБ.

Использование сформированной автором библиотеки масс-спектров производных ПХБ позволило провести идентификацию продуктов взаимодействия смеси «Совол» с гидроксидом калия в среде ДМСО/этанол (рисунок 19).

Показано, что в результирующей смеси **H26** регистрируется менее 1% тетрахлорбифенилов, а в качестве основных продуктов идентифицированы этокси- **82-89** (42,3%), гидрокси- **57,58,60** (31,1%) и этокси(гидрокси)производные **141-144** (25,1%).

В масс-спектрах обнаруженных этокси(гидрокси)производных ПХБ присутствуют пики  $[M]^+$  средней интенсивности (рисунок 20) и распад, в целом, схож с распадом однотипных этоксипроизводных ПХБ. Базовыми являются также пики ионов, отвечающих отрыву молекул этилена ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) с регистрацией пиков ионов соответствующих дигидроксиполихлорбифенилов.

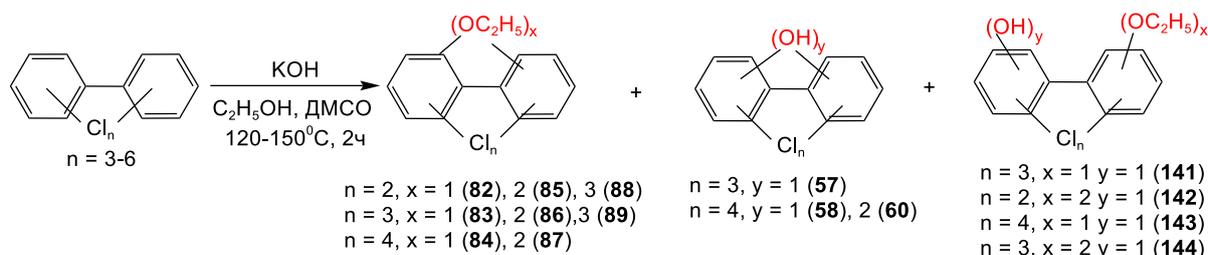


Рисунок 19 – Схема взаимодействия ПХБ с гидроксидом калия в среде ДМСО/этанол

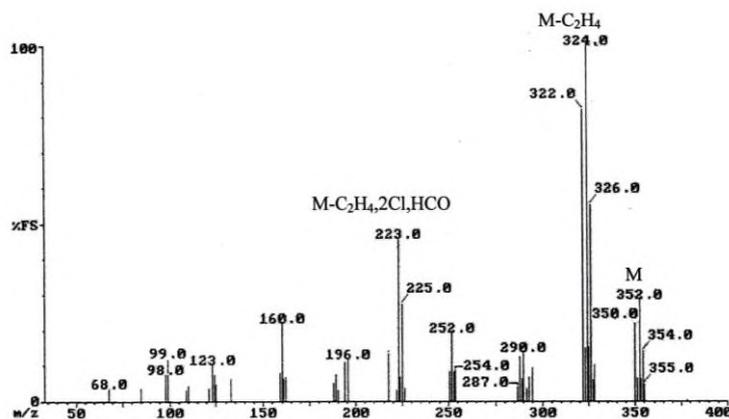


Рисунок 20 – Масс-спектр этокси(гидрокси)тетрахлор-бифенила 143

При исследовании методом ГХ/МС смеси **H27**, являющейся продуктом взаимодействия смеси «Совол» с метоксидом натрия в среде ДМСО/этанол (рисунок 21), показано, что конверсия исходной смеси ПХБ составила 99,7%.

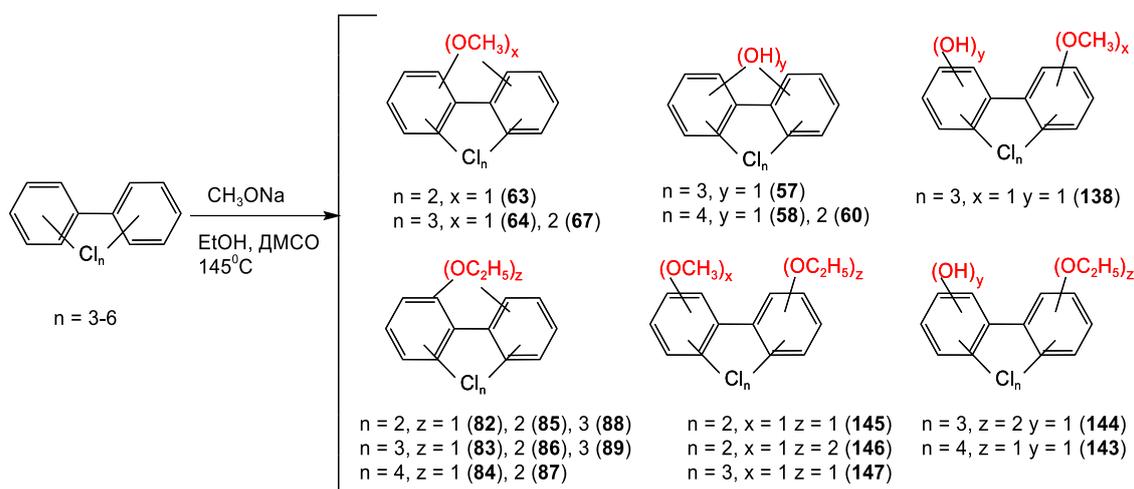


Рисунок 21 – Схема взаимодействия ПХБ с метоксидом натрия в среде ДМСО/этанол

В качестве продуктов реакции, с использованием сформированной библиотеки масс-спектров, идентифицированы метокси- **63,64,67** (2,4%), гидрокси- **57,58,62** (29,4%), метокси(гидрокси)- **138** (0,3%), а также этокси- **82-89** (50,4%), этокси(гидрокси)производные **143,144** (6,5%) ПХБ. Впервые идентифицированы метокси(этокси)производные **145-147** (10,5%) ПХБ (рисунок 21), в масс-спектрах которых присутствуют пики  $[M]^+$  с интенсивностью 70–100%, при чем распад  $[M]^+$

проходит путем отрыва сначала этилена, а затем, в основном,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ -группы (рисунок 22).

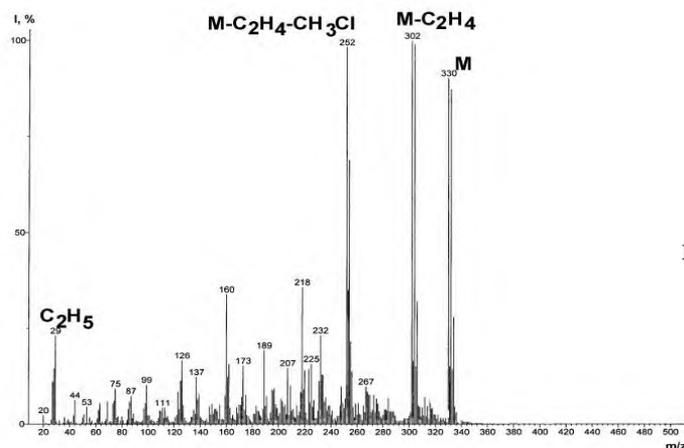


Рисунок 22 – Масс-спектр метокси(этокси)дихлорбифенила **145**

Таким образом, введение соразворителя (метанола или этанола) в зону реакции ПХБ с алкоксидами щелочных металлов в среде ДМСО приводит к образованию сложной смеси продуктов с доминирующим содержанием производных с гидроксигруппой.

Проведено изучение продуктов взаимодействия смесей ПХБ с *полиолами* (этилен-, диэтилен-, полиэтиленгликолями, неопентилгликолем и триметилпропаном) поскольку в литературе отсутствуют систематизированные данные по идентификации продуктов взаимодействия ПХБ с полиэтиленгликолями, как результата процесса очистки трансформаторов от диэлектрических жидкостей на основе ПХБ,

Анализ методом ГХ/МС продуктов взаимодействия смеси «Совол» с *этиленгликолем* (ЭГ) или *диэтиленгликолем* (ДЭГ) и гидроксидом калия в среде ДМСО показал, что продуктами реакций являются, в основном, гидроксипроизводные ПХБ (рисунок 23).

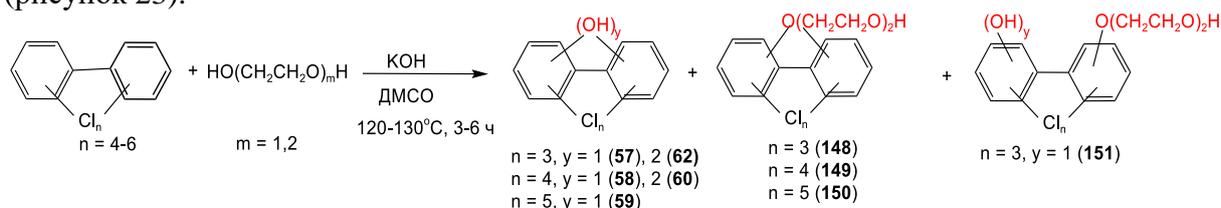


Рисунок 23 – Схема взаимодействия ПХБ с ЭГ (ДЭГ) и щелочью в среде ДМСО

Установлено, что конверсия смеси «Совол» при взаимодействии с ЭГ составила 96%, а продуктами идентифицированы моно- **57-59** (91%) и дигидроксипроизводные **60,62** (5%) ПХБ (смесь **H28**).

При анализе продуктов взаимодействия смеси «Совол» с ДЭГ показано, что реакция проходит с 98%-ой конверсией исходной смеси ПХБ и в качестве продуктов (смесь **H29**), с использованием сформированной библиотеки масс-спектров идентифицированы моно- **57-59** (81%), дигидроксипроизводные **60,62** (12%). Впервые было обнаружено образование (диэтиленгликокси)три- **148**, -тетра- **149**, -пентахлорбифенилов **150** и гидроксидиэтиленгликокси)трихлорбифенилов **151** (суммарно 5%).

Масс-спектры (диэтиленгликокси)производных **148-150** характеризуются наличием пиков  $[M]^+$  низкой интенсивности. Характеристичными пиками являются пики ионов с  $m/z$  89  $[CH_2CH_2OCH_2CH_2OH]^+$  и  $m/z$  45  $[CH_2CH_2OH]^+$ , последние являются базовыми. Фрагментация  $[M]^+$  проходит путем отрыва  $CH_2CH_2OCH_2CH_2O$ -группы с образованием пиков ионов гидрокситри- или -тетрахлорбифенилов соответственно. В масс-спектрах гидрокси(диэтиленгликокси)трихлорбифенилов **151** регистрируются пики  $[M]^+$ , от которых первоначально происходит характерный отрыв  $CH_2CH_2OCH_2CH_2O$ -группы с регистрацией пика иона  $[HOC_{12}H_5Cl_3OH]^+$  средней интенсивности.

Исследование методом ГХ/МС продуктов взаимодействия смеси «Совол» с 2,2-диметил-1,3-пропандиолом (неопентилгликоль, НПГ) выявило образование большого числа производных (смесь **Н30**) (рисунок 24), причем за 11 ч достигается 100%-ная конверсия исходной смеси ПХБ.

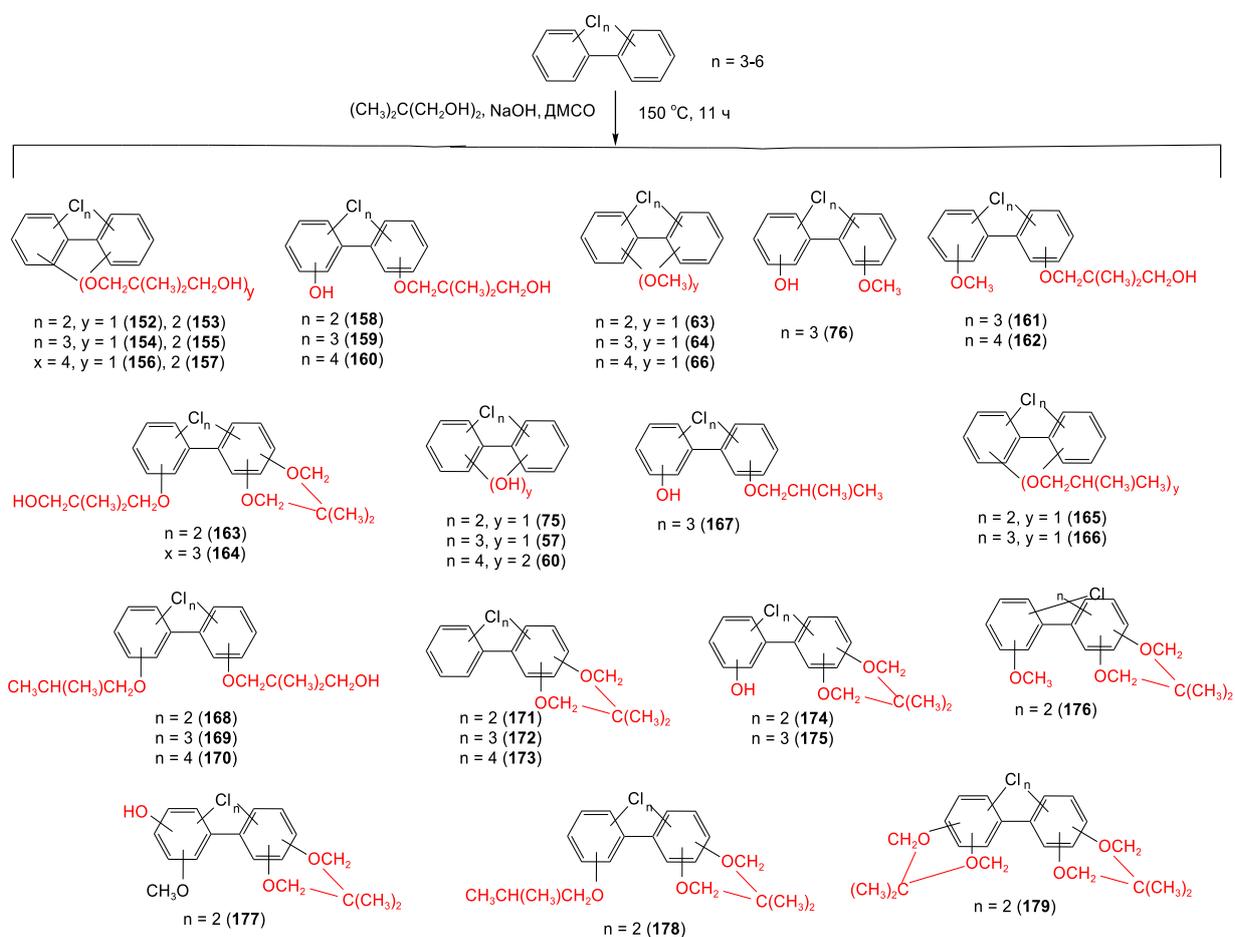


Рисунок 24 – Схема взаимодействия ПХБ с НПГ и щелочью в среде ДМСО

В качестве основных продуктов идентифицированы производные ПХБ, содержащие неопентилгликокси- и гидрокси-группы. Кроме того, с помощью сформированной библиотеки масс-спектров подтверждена идентификация метокси- и *изо*-бутоксипроизводных ПХБ, образование которых происходит за счет диспропорционирования НПГ. В том числе обнаружены производные, образованные при замещении одной молекулой НПГ двух вицинальных атомов хлора в одном (**171-173**) или двух (**179**) ядрах ПХБ.

Основной вклад в продукты реакции вносят производные ПХБ, содержащие гидроксо-группы (52,1%), примерно половина из них является только гидроксипроизводными ПХБ **57,60,75** (31,9%), другая часть (20,2%) представляет собой производные смешанного типа с гидрокси(алкокси)заместителями **76,158-160,167,174,175,177**.

Направление фрагментации  $[M]^+$  в масс-спектрах моно- и динеопентилгликолоксипроизводных ПХБ **152-157** является аналогичным фрагментации, описанной для алкоксипроизводных. Во всех спектрах имеются пики  $[M]^+$  с относительной интенсивностью 10–25%.

Базовыми являются пики ионов, соответствующие моно- и дигидроксипроизводным ПХБ, образованным при отщеплении пентенола  $[M-C_5H_9OH]^+$  (рисунок 25а). Для масс-спектров соединений, одновременно содержащих неопентилгликолокси- и метокси- (**161,162**), *изо*-бутокси- (**168-170**) или гидроксо-группы (**158-160**), характерно наличие пика  $[M]^+$  интенсивностью 20–25%. Во всех случаях происходит сначала отрыв пентенола ( $C_5H_9OH$ ) и базовыми являются пики ионов, соответствующие дигидроксипроизводным ПХБ (рисунок 25б).

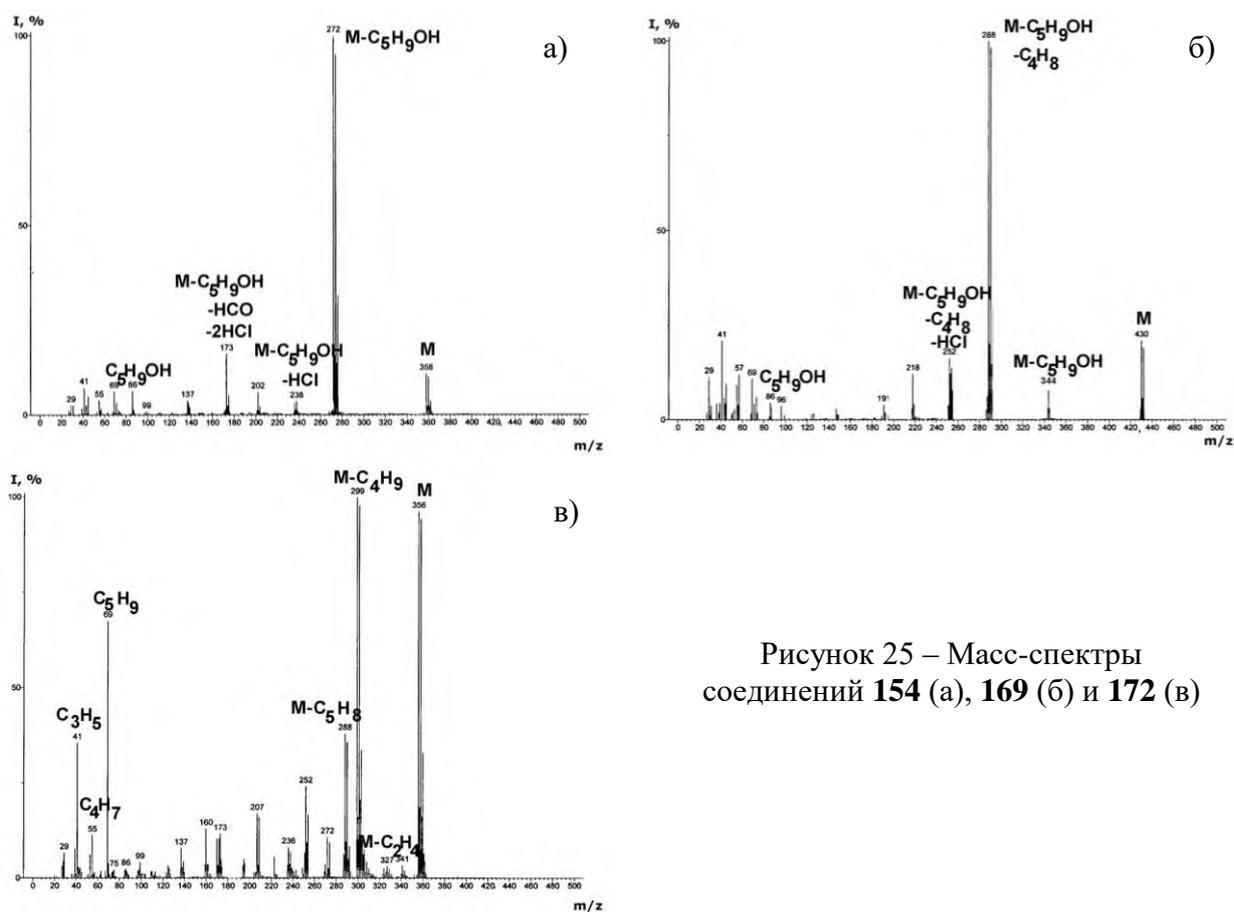


Рисунок 25 – Масс-спектры соединений **154** (а), **169** (б) и **172** (в)

Для масс-спектров соединений **171-176,179** (рисунок 25в), полученных при замещении двух вицинальных атомов хлора одной молекулой НПГ, характерно наличие пика  $[M]^+$ , в основном, базового. Основными являются пики ионов  $[M-C_4H_9]^+$  с интенсивностью до 80% и  $[M-C_5H_8]^+$  также высокой интенсивности (60–70%). Характерными являются пики ионов с  $m/z$  69  $[C_5H_9]^+$ ,  $m/z$  57  $[C_4H_9]^+$  и  $m/z$  41  $[C_3H_5]^+$  с интенсивностью 20–70%. В масс-спектрах смешанных соединений **163,164,177,178** присутствуют пики ионов, соответствующие отрыву *изо*-бутилена  $[M-C_4H_8]^+$ , пентенола  $[M-C_5H_9OH]^+$  или  $CH_3$ -группы, соответственно, с образованием соответствующего





определение острой токсичности смеси **Н33** на крысах при пероральном введении смеси. По результатам двух опытов (протоколы №№ 971, 980 от 29.09.2009 г.) установлено, что  $LD_{50}$  смеси **Н33** составляет  $> 5200$  мг/кг и согласно ГОСТ 12.1.007-76 такая смесь относится к 4 классу опасности.

Таким образом, с помощью метода ГХ/МС показано, что при взаимодействии ПХБ с полиолами образуется большой набор алкокси-, гидроксо- и гидроксо(алкокси)производных ПХБ в зависимости от строения полиола, при этом часть производных подобны друг другу и могут быть идентифицированы на основании сформированной автором библиотеки масс-спектров.

Исследование методом ГХ/МС продуктов взаимодействия смеси «Совол» с с 2-аминоэтанолом (2-АЭ) в присутствии щелочи (смесь **Н34**) (рисунок 30) показало, что через 2 ч проведения реакции конверсия исходной смеси ПХБ составила 40%. В качестве продуктов идентифицированы моно- **192-194** и ди(2-аминоэтокси)полихлорбифенилы **195,196** (смесь **Н34**). А увеличение времени взаимодействия до 7,5 ч приводит к повышению конверсии исходной смеси «Совол» до 82% и относительному снижению в реакционной массе содержания производных **192-194** и к появлению гидроксо- **57-59** (63 %) и гидроксо(2-аминоэтокси)производных **197,198** (4%) (смесь **Н35**).

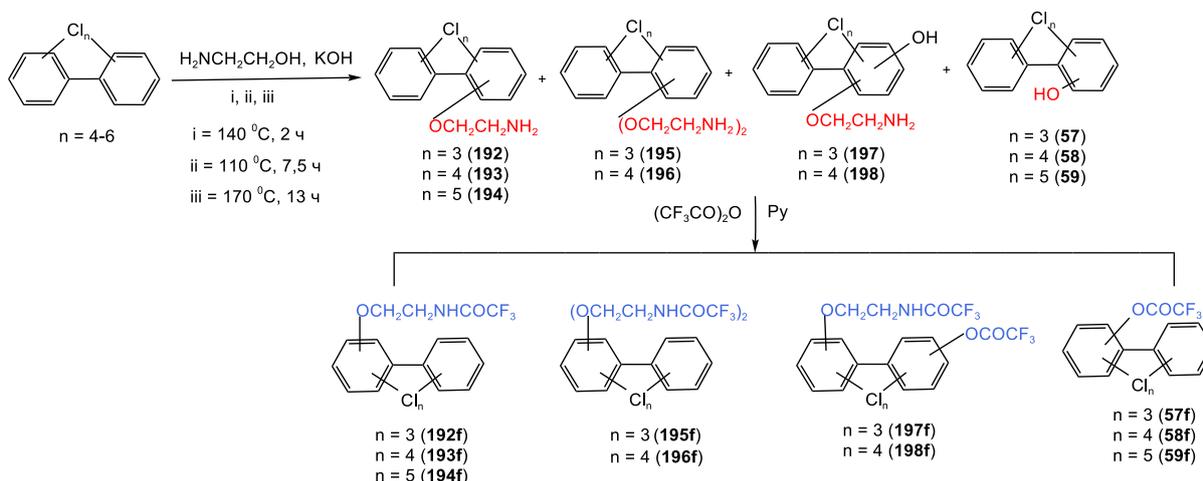


Рисунок 30 – Схема взаимодействия ПХБ со щелочью в среде 2-АЭ

В масс-спектрах производных ПХБ **192-198**, содержащих 2-аминоэтокси-группу, пики  $[M]^+$  отсутствуют (рисунок 31а). Базовым является пик иона с  $m/z$  44  $[C_2H_4NH_2]^+$ . При фрагментации первоначально происходит отрыв  $HCl$  от  $[M]^+$  с сохранением  $OCH_2CH_2NH_2$ -группы в структуре производного. В результате регистрируются характеристичные пики ионов с  $m/z$  279 для **192**,  $m/z$  313 для **193**,  $m/z$  347 для **194**,  $m/z$  295 для **197**,  $m/z$  329 для **198**,  $m/z$  338 для **195**,  $m/z$  372 для **196**. Далее происходит отрыв  $OCH_2CH_2NH_2$ -группы и дальнейший распад идет путём последовательного отрыва атомов хлора. Также параллельно идет отрыв 2-аминоэтилена ( $CH_2=CHNH_2$ ) при сохранении атомов хлора с образованием соответствующих полихлорбифениолов.

Так как в масс-спектрах производных **192-198** пики  $[M]^+$  не регистрировались, то была проведена обработка смеси **Н35** трифторуксусным ангидридом (рисунок 30) и установлено получение соответствующих ацилированных продуктов (**57f-59f**, **192f-198f**). В масс-спектрах трифторацетатов **192f-198f** имеются пики  $[M]^+$  с интенсивностью 0,4–1,4% (рисунок 31б). Базовым является пик иона с  $m/z$  140  $[C_2H_3NHCOCF_3]^+$ , а вторым по интенсивности (30–60%) - пик иона с  $m/z$  69  $[CF_3]^+$ . При

фрагментации  $[M]^+$  трифторацетатов **192f–196f** первоначально происходит отрыв  $CH_2=CHNHCOCF_3$ -группы, а в случае трифторацетатов **197f,198f** происходит последовательный уход  $CH_2=CHNHCOCF_3$ -группы, а затем  $COCF_3$ -группы, в результате чего возникают характеристичные ионы соответствующих гидроксиполихлорбифенилов.

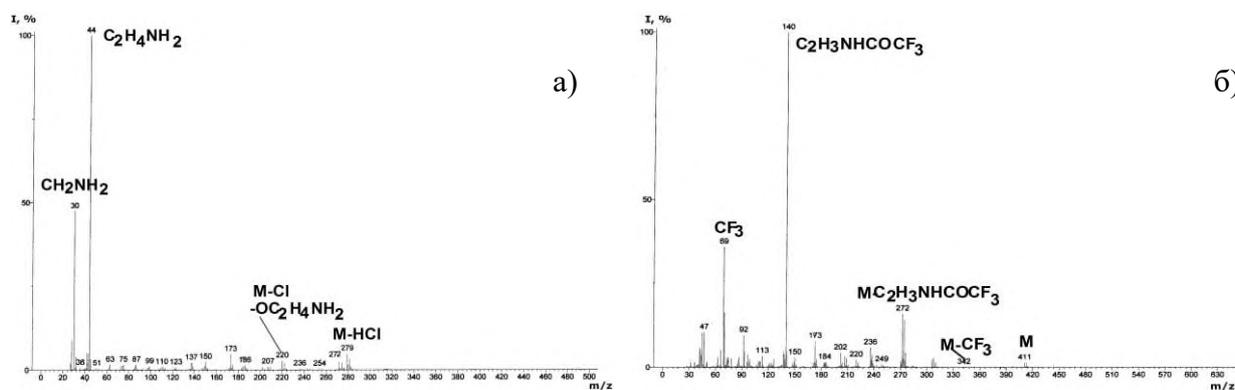


Рисунок 31 – Масс-спектры (2-аминоэтокс)тетрахлорбифенила **193** (а) и его трифторацетата **193f** (б)

Анализ продуктов взаимодействия смеси «Совол» со щелочью в среде 2-АЭ при повышении температуры и времени реакции до 13 ч (рисунок 30) показал, что конверсия исходной смеси ПХБ составила 96% и основными продуктами идентифицированы на основании сформированной автором базы масс-спектров моно- (63,8%), ди- (29,0%) и тригидроксипроизводные (3,2%) ПХБ (смесь **Н36**).

Изучение продуктов взаимодействия в тех же условиях ПХБ 12, смеси (ПХБ 8, ПХБ 13 и ПХБ 15), ПХБ 29, ПХБ 30, ПХБ 70, ПХБ 76 и ПХБ 101 показало 100%-ую конверсию исходных соединений и основными продуктами также идентифицированы моно- и дигидроксипроизводные ПХБ с доминирующим содержанием моногидроксиполихлор-бифенилов (образуются смеси **Н37–Н44**, соответственно). Конверсия смеси «Трихлорбифенил» в этих же условиях составила 64% и продуктами взаимодействия также являлись гидроксипроизводные ПХБ (смесь **Н45**).

При исследовании методом ГХ/МС продуктов взаимодействий смесей «Трихлорбифенил» и «Совол» с гидроксидом калия в среде таких полиалканоламинов как *диэтаноламин (ДЭА)*, *триэтаноламин (ТЭА)*, *2-(N,N-диметиламино)этанол (ДМАЭ)*, *3-(N,N-диметиламино)-1-пропанол (ДМАП)* или *N-метилдиэтаноламин (МДЭА)* (рисунок 32) выявлено, что наивысшая конверсия для исходных смесей ПХБ зарегистрирована при использовании в качестве растворителя ТЭА (50 и 90%, соответственно), низшая - при использовании ДМАЭ и ДМАП (5–40%). При этом продуктами взаимодействий в среде ДЭА, ТЭА и МДЭА идентифицированы только гидроксипроизводные ПХБ.

При анализе продуктов взаимодействия смеси «Совол» со щелочью в среде ДМАЭ или ДМАП кроме основных продуктов моно- и дигидроксипроизводных ПХБ, были обнаружены (менее 5%) соответствующие алкоксипроизводные ПХБ **200** или **201** (рисунок 32), образование которых связано с тем, что такие реакции проводили при более низких температурах, чем в случае других полиалканоламинов. В масс-спектрах таких алкоксипроизводных ПХБ присутствовали пики  $[M]^+$  с интенсивностью менее 1% и при их фрагментации регистрировались пики ионов  $[M-Cl]^+$ ,  $[M-Cl-N(CH_3)_2]^+$ ,  $[M-Cl-(CH_2)_bN(CH_3)_2]^+$ , где  $b = 2,3$ . Базовым являлся пик иона с  $m/z$  58, соответствующий  $[CH_2N(CH_3)_2]^+$ .

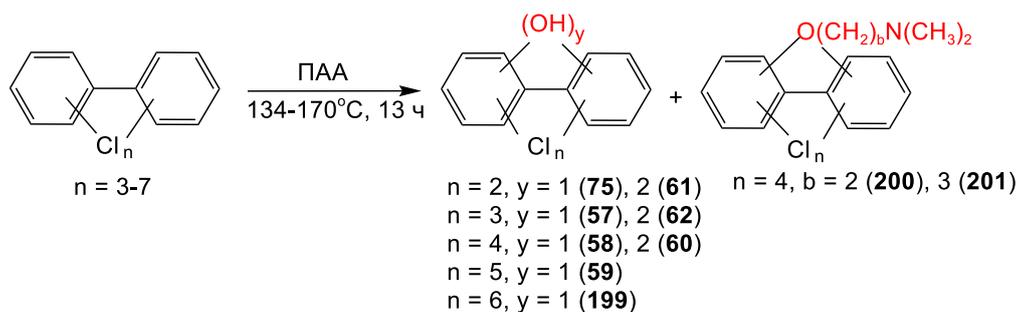


Рисунок 32 – Схема взаимодействия ПХБ со щелочью в среде полиалканоламинов

Таким образом, на основании масс-спектрометрических данных установлено, что продуктами взаимодействия ПХБ с гидроксидом калия в среде полиалканоламинов являются аминоалкокси- и гидроксипроизводные ПХБ.

В представленной работе дополнительно установлены и введены в библиотеку масс-спектров данные исследования карбонилированной смеси ПХБ (смесь **H56**), полученной по способу, разработанному в СПбГУ (рисунок 33). Анализ методом ГХ/МС смеси **H56** показал, что конверсия исходной смеси ПХБ составила 96%.

При прямом ГХ/МС анализе смеси **H56** на хроматограмме зарегистрированы пики оставшихся непрореагировавших ПХБ (три-, тетра- и пентахлорбифенилов) и пики соединений, масс-спектры которых были подобны друг другу, максимальной массе в них отвечали пики ионов с  $m/z$  292,  $m/z$  326,  $m/z$  360 или  $m/z$  362 с относительной интенсивностью 85–90%. Основным направлением фрагментации является последовательный выброс  $\text{CO}_2$  (базовый пик) и  $\text{CO}$ , что соответствует фрагментации молекулярных ионов моно- и диангидридов полихлорбифенилкарбоновых кислот (ПХБК).

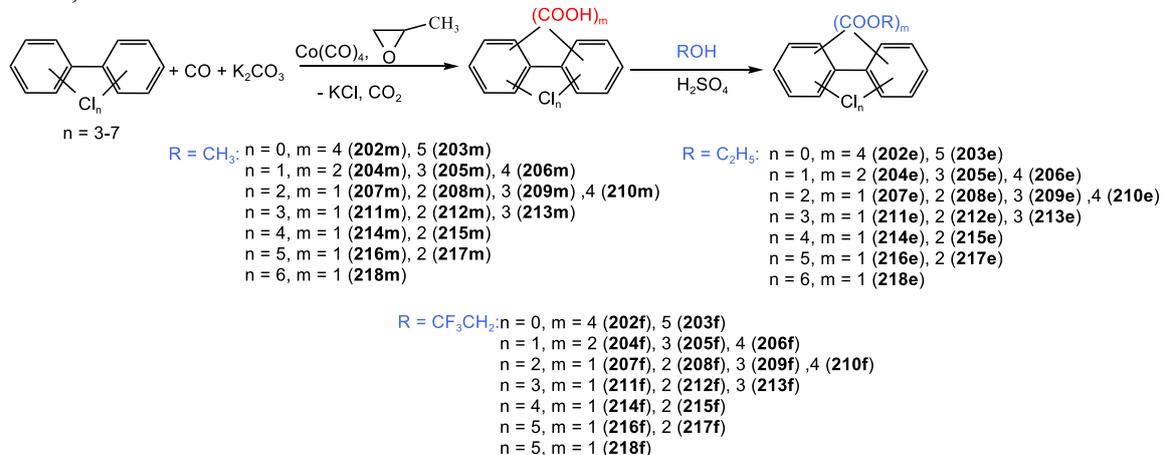


Рисунок 33 – Схема карбонилирования ПХБ и последующей этерификации ПХБК

Следовательно, при прямом ГХ/МС анализе смеси **H56** регистрируются ди- и тетракарбоновые кислоты на основе ПХБ. Для уточнения полученных данных проведена этерификация смеси **H56** метанолом, этанолом или 2,2,2-трифторэтанолом (рисунок 33), а структуры синтезированных ПХБК уточнены на основе соответствующих сложных эфиров.

Во всех трех случаях при анализе этерифицированной смеси **H56** на хроматограммах зарегистрировано множество пиков: непрореагировавшие три-, тетра- и пентахлорбифенилы (остаточное содержание 4%) и пики сложных эфиров ПХБК. При этом независимо от этерифицирующего агента подтвержден одинаковый качественный и количественный состав карбонилированной смеси. Составляющими

смеси являются моно- (около 50%), ди- (35%), три- (12%) и тетра- (1%) алкиловые эфиры ПХБК. Также в количестве 0,1% присутствует пентаалкиловый эфир бифенилпентакарбоновой кислоты.

В масс-спектрах всех метиловых эфиров ПХБК **202m-218m** присутствуют пики  $[M]^+$  с относительной интенсивностью (20–75%) (рисунок 34а). Базовым является пик иона, образующийся при отрыве  $CH_3O$ -группы, а затем происходит последовательный отрыв  $CO$ -группы и других и атомов хлора. При увеличении числа сложноэфирных группировок основной путь фрагментации  $[M]^+$  таких эфиров – последовательный отрыв  $CH_3OCO$ -групп.

В масс-спектрах всех этиловых эфиров ПХБК **202e-218e** присутствуют пики  $[M]^+$  с интенсивностью 6–70% (рисунок 34б). Характерным пиком является пик иона, образующийся при отрыве этилена  $[M-C_2H_4]^+$  с интенсивностью 30–50%. Максимальной интенсивностью обладает пик иона, образующийся при отрыве  $C_2H_5O$ -группы. В масс-спектрах эфиров ПХБК, содержащих две, три, четыре или пять  $C_2H_5OCO$ -группы, базовым пиком является пик иона, образующийся при отрыве одной  $C_2H_5OCO$ -группы, фрагментация  $[M]^+$  происходит путем последовательного отрыва всех  $C_2H_5OCO$ -групп, а затем атомов  $Cl$ .

В масс-спектрах 2,2,2-трифторэтиловых эфиров ПХБК **202f-218f** пики  $[M]^+$  регистрируются с относительной интенсивностью 60–100% (рисунок 34в). В масс-спектрах эфиров, имеющих одну  $CF_3CH_2OCO$ -группу, пики ионов  $[M-CF_3CH_2O]^+$  обладают интенсивностью 60–95%, а в масс-спектрах эфиров, содержащих две, три, четыре или пять  $CF_3CH_2OCO$ -групп пик такого иона является базовым.

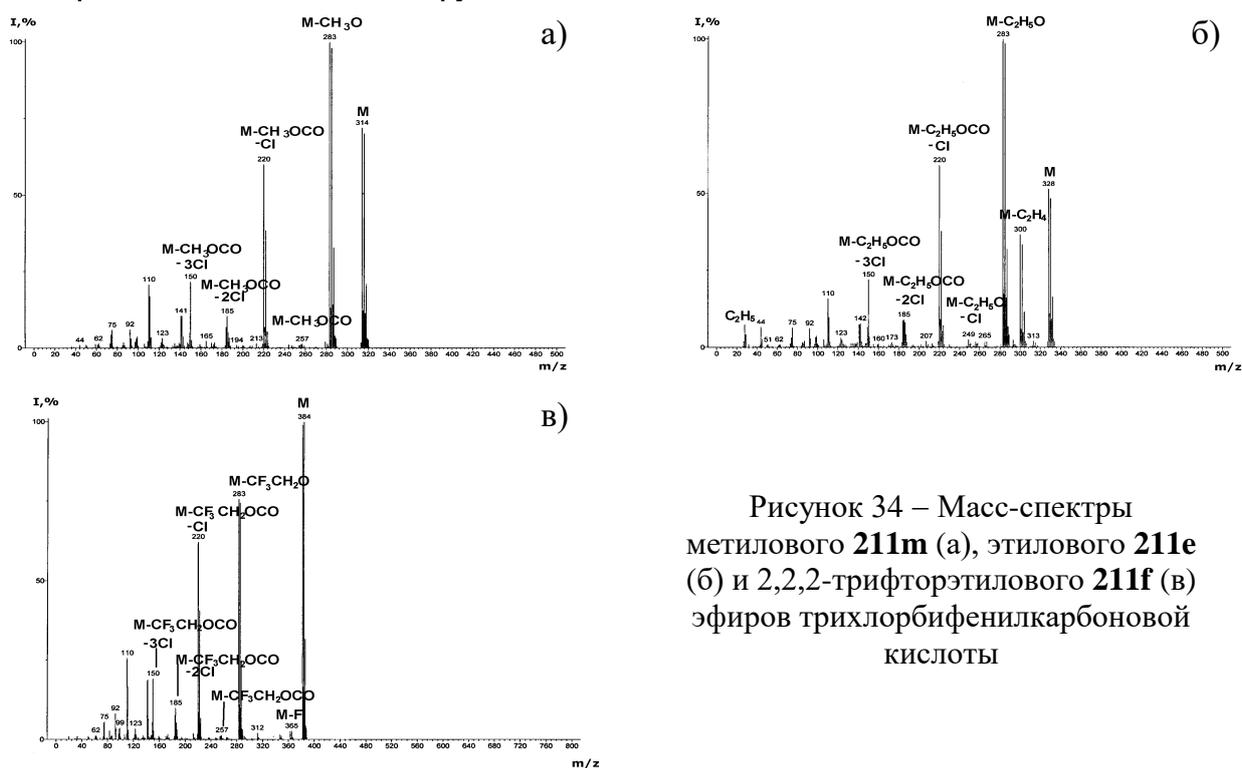


Рисунок 34 – Масс-спектры метилового **211m** (а), этилового **211e** (б) и 2,2,2-трифторэтилового **211f** (в) эфиров трихлорбифенилкарбоновой кислоты

Регистрируются пики ионов  $[M-F]^+$  с интенсивностью 3–5% и основной распад проходит путем последовательного отрыва  $CF_3CH_2O$ -группы, затем  $CO$ -группы, затем других  $CF_3CH_2OCO$ -групп, а далее атомов  $Cl$ .

На основании масс-спектрометрических данных можно сделать вывод, что при карбонилировании ПХБ образуется смесь, моно-, ди-, три-, тетра- и пентакарбоновых полихлорбифениловых кислот.

Таким образом, проведенный комплекс исследований продуктов взаимодействий ПХБ с нуклеофильными агентами показал, что в большинстве случаев ПХБ подвергаются полной конверсии. При идентификации продуктов реакций установлено, что гидроксиполихлорбифенилы образуются при взаимодействии ПХБ не только с водной щелочью в среде ДМСО, но и щелочью в среде полиалканоламинов. Также показано образование сложной смеси алкокси-, гидрокси- и гидрокси(алкокси)производных ПХБ в реакциях ПХБ с алкоксидами щелочных металлов в присутствии спиртов, полиолами в присутствии щелочи или щелочью в среде полиалканоламинов. При гидроксировании ПХБ возможно введение 1–2 гидрокси-групп, при алкоксировании алкоксидами щелочных металлов – до 3 алкокси-групп, при карбонилировании – до 5 карбокси-групп, при взаимодействии с НПП и ТМП в присутствии щелочи образуются продукты от моно- до тетразамещения атомов хлора. Для метокси-, гидрокси(метокси)- и 2,2,2-трифторэтоксипроизводных ПХБ выявлены особенности масс-спектрометрического распада в зависимости от *орто*-, *мета*- или *пара*-расположения функциональной группы в бифенильной структуре. Фрагментация других алкоксипроизводных ПХБ не зависит от природы и расположения алкокси-группы и основным ее направлением является последовательный выброс алкена в зависимости от числа введенных алкокси-групп. Установлено, что распад алкиловых эфиров полихлорбифенилполикарбоновых кислот также не зависит от строения алкильной группы и основная фрагментация проходит путем последовательного отрыва сложноэфирных группировок.

Полученные масс-спектрометрические данные функционализированных ПХБ сформированы в виде таблиц и представлены как библиотека масс-спектров, включающая 278 типов производных ПХБ, отличающихся числом атомов хлора и природой, составом и количеством функциональных групп.

В **четвертой главе** предложен общий алгоритм разработки методик определения ПХБ и функционализированных ПХБ в различных объектах (рисунок 35).

Первым этапом алгоритма является установление характера исследуемого образца (например, исследуется жидкая, твердая, газообразная среды), затем выбор способа извлечения ПХБ или их производных в зависимости от объекта исследования, окончательным этапом является проведение анализа методом ГХ (ГХ/МС) полученных экстрактов или растворов с идентификацией компонентов в них при использовании сформированной автором библиотеки масс-спектрометрических данных. Количественная оценка содержания ПХБ в зависимости от природы исследуемого образца осуществляется методами внутренней нормализации, внутреннего стандарта или абсолютной градуировки.

Предложенный алгоритм применен при разработке оригинальных методик определения состава смесей ПХБ: в объектах окружающей среды, в трансформаторных маслах, в продуктах переработки ПХБ и функционализированных ПХБ в полезные материалы, в процессах микробиологической деструкции.

Так, используемые в РФ трансформаторные масла на основе ПХБ необходимо выводить из эксплуатации. При этом образуются значительные количества отработанных масел, загрязненных ПХБ и требующих контроля содержания этих токсичных примесей. Для извлечения и определения ПХБ и производных ПХБ (с привлечением сформированной автором библиотеки масс-спектров) в **трансформаторных маслах** разработана сорбционно-хроматографическая методика, основанная на использовании многослойных колонок и последующем определении методом ГХ-ПВД или ГХ-ЭЗД. Многослойные колонки состояли из трех слоев: силикагеля, импрегнированного серной кислотой, сорбента, силикагеля.

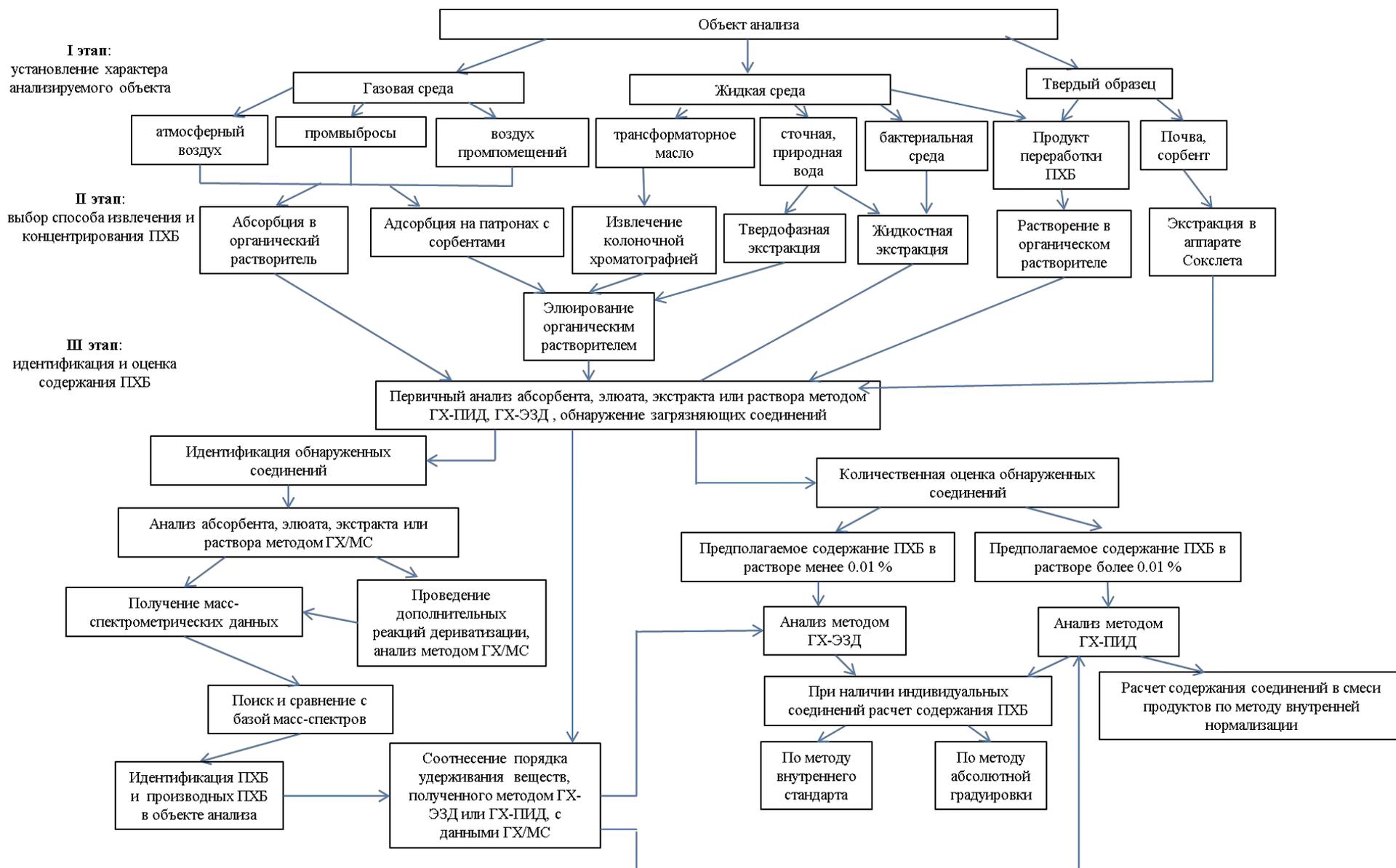


Рисунок 35 – Общий алгоритм разработки методик определения ПХБ и функционализированных ПХБ в различных объектах

В качестве сорбента исследовали полихром-1 (полимер на основе тефлона), полисорб-1 (сополимер стирола и дивинилбензола), флорисил (силикат магния) или оксид алюминия, элюента – *n*-гексан. Методика отработана на модельных растворах трансформаторного масла марки ТКП (ТУ 38.101890-81) с внесенной смесью ПХБ, состоящей из ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и гептахлорбифенилов. Правильность методики проверялась методом «введено-найдено». Лучшие результаты получены при использовании колонок с полихромом-1, в этом случае степень извлечения ПХБ из масла одинаковая для всех групп конгенеров (90%), и при этом требуется меньший расход элюента. Предложенная методика позволяет определять содержание ПХБ в трансформаторном масле на уровне 0,002%.

Для оценки степени загрязненности поллютантами проб **воздуха, воды, донных отложений** и **почв** разработан ряд методик. На основе разработанного алгоритма предложена методика обнаружения ПХБ в воздушной среде, включающая абсорбцию в *n*-октан или адсорбцию на патронах Диапак С16 с последующим элюированием сорбированных соединений *n*-гексаном. Для анализа ПХБ в водных объектах использовали экстракцию в *n*-гексан при объемном соотношении водной и органической фаз 100:1. А для определения ПХБ в донных отложениях и почве использовали экстракцию в аппарате Сокслета смесью *n*-гексан:ацетон (1:1 об.), затем отмывку водой, отделение органической фазы, концентрирование и очистку конц. серной кислотой или колоночной хроматографией. Анализ полученных экстрактов проводили методом ГХ-ЭЗД.

Методика отработана с использованием модельных воздушных смесей, водных растворов и почв с внесением смесей «Трихлорбифенил» или «Совол». Правильность методики проверялась методом «введено-найдено». На основании полученных данных разработана и аттестована МВИ № 88-16358-25-2000 «Методика выполнения измерений массовой концентрации полихлорированных бифенилов в воздухе рабочей зоны, промвыбросах, природных и сточных водах и почвах методом газожидкостной хроматографии» (свидетельство об аттестации МВИ № 253.01-03.11.252/2005 от 25.03.2005 бессрочное). Методика проста, не требует особых способов извлечения, сложных реагентов, специального оборудования и позволяет обнаруживать ПХБ на уровне 0,1–0,5 ПДК. Методика применялась для оценки загрязненности ПХБ территорий, где эксплуатировалось ПХБ-содержащее оборудование, и идентификации обнаруженных ПХБ и/или производных ПХБ с привлечением сформированной автором библиотеки масс-спектров.

Для оценки возможности переработки ПХБ и функционализированных ПХБ в полезные материалы проведен комплекс исследований по разработке аналитического контроля эффективности и идентификации продуктов в процессах **восстановительного дехлорирования (гидродехлорирования)**.

Так, оценка методом ГХ/МС продуктов гидродехлорирования смеси «Совол» молекулярным водородом и катализатора - палладий на Сибуните (5% Pd/Сибунит) (рисунок 36) показала, что конверсия исходной смеси составила 100% и основным продуктом идентифицирован бифенил (до 97%), в наименьшем количестве обнаружены продукты неполного дехлорирования ПХБ (моно-, ди- и трихлорбифенилы).

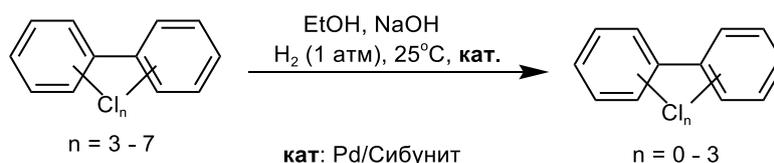


Рисунок 36 – Схема восстановительного дехлорирования ПХБ

Полученный таким способом бифенил может применяться как прекурсор в синтезе эмульгаторов, инсектицидов, красителей или высокотемпературных теплоносителей.

Идентификация продуктов гидродехлорирования смеси **H1**, полученной при гидроксилровании смеси «Совол», (рисунок 37), показала, что конверсия смеси **H1** составила 28–100% и независимо от палладийсодержащего катализатора основным продуктом восстановления являлась смесь *орто*-, *мета*- и *пара*-бифениололов **220**, также присутствовали дигидроксифенилы **221**, моногидроксимонохлорбифенилы **219** и моногидроксибифенилы **75**. Полученная смесь бифениололов может стать сырьем для производства фенолформальдегидных смол.

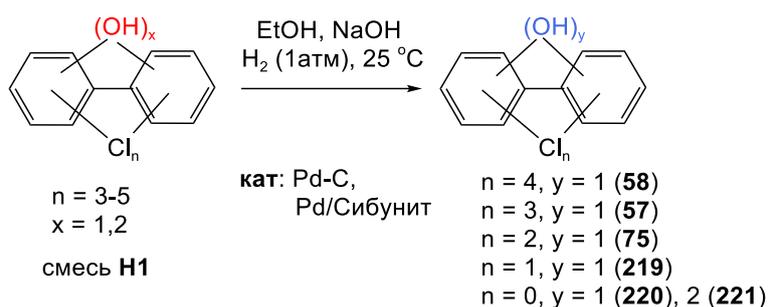


Рисунок 37 – Схема восстановительного дехлорирования смеси **H1**

При оценке продуктов восстановительного гидродехлорирования карбонилированной смеси ПХБ (смеси **H56**) (рисунок 38) установлено, что конверсия смеси **H56** в бифенилкарбоновые кислоты при проведении реакции в этаноле или воде примерно одинакова и составляет 46 и 60% соответственно, а в качестве основных продуктов восстановления идентифицированы этиловые эфиры бифенилмоно- **222e** и -дикарбоновых кислот **223e**.

В масс-спектрах этиловых эфиров бифенилмоно- **222e**, бифенилди- **223e** и бифенилтрикарбоновых **224e** кислот присутствуют пики  $[M]^+$  с интенсивностью 50–70%. Фрагментация  $[M]^+$  проходит путём последовательного отрыва сложноэфирных группировок, при этом регистрируются пики ионов  $[M-C_2H_4]$ ,  $[M-OC_2H_5]$ ,  $[M-COOC_2H_5]$  и т.д. Полученные бифенилкарбоновые кислоты и их эфиры могут быть использованы в качестве пластификаторов, а также являются перспективным сырьем для синтеза полисопряжённых систем, для получения люминесцентных красителей и др.

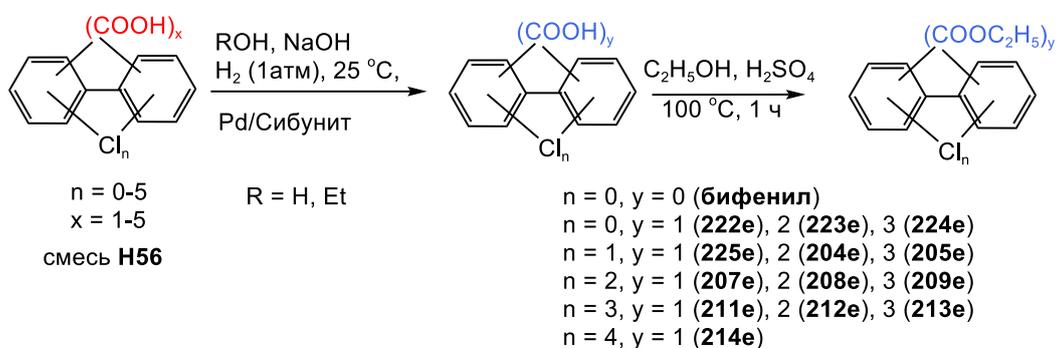


Рисунок 38 – Схема восстановительного дехлорирования карбонилированной смеси ПХБ

Анализ методом ГХ/МС продуктов гидродегалогенирования бутиловых эфиров галогенированных фенилкоричных кислот (смесь **Э21**) (рисунок 39) показал, что основным продуктом (76%) данного процесса является смесь 3 изомерных этил-3-(бифенилил)пропаноатов **226** в соотношении *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров 1:8:1.

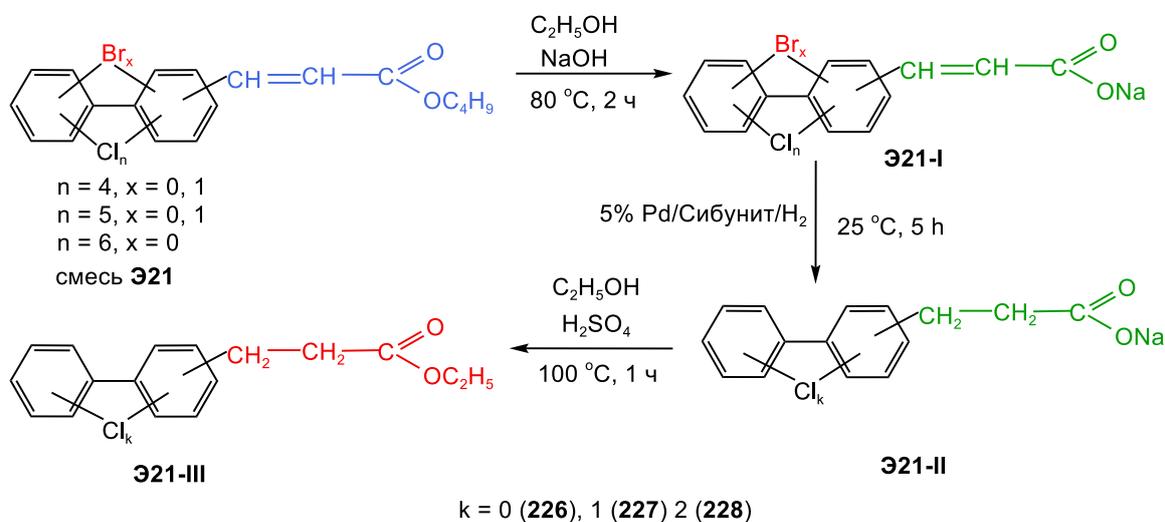


Рисунок 39 – Схема восстановительного дехлорирования бутиловых эфиров галогенированных фенилкоричных кислот

В масс-спектрах производных **226-228** присутствуют пики  $[M]^+$  с интенсивностью до 50% и их фрагментация происходит путём последовательного отрыва сложноэфирной группировки с регистрацией пиков ионов  $[M-C_2H_4]$ ,  $[M-OC_2H_5]$ ,  $[M-HCOOC_2H_5]$ . Полученная таким способом смесь 3-(бифенилил)-пропионовых кислот может быть использована для получения фенилстиролов.

Для идентификации и изучения продуктов гидродегалогенирования ПХБ и гидроксипроизводных ПХБ под действием нерастворимых в толуоле веществ (НТ) из каменноугольного пека использовали смеси **Н45** или **Н36** (продукты взаимодействия смесей «Трихлорбифенил» и «Совол» со щелочью в среде 2-АЭ соответственно). Эксперименты проводили при смешивании смесей **Н45** или **Н36** с НТ в массовом соотношении *смесь Н45(Н36):НТ* равном 1:30 без и с термообработкой при 360 °С. Алгоритм методики получения и анализа продуктов таких технологий переработки ПХБ представлен на рисунке 40.

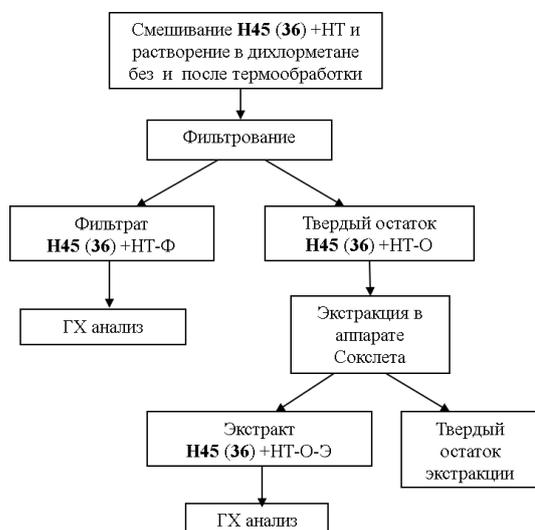


Рисунок 40 – Алгоритм методики получения и анализа продуктов гидродегалогенирования смесей **Н45** или **Н36** под действием НТ без и с термообработкой

Анализ фильтратов **H45(H36)+НТ-Ф** и экстрактов **H45(H36)+НТ-О-Э**, полученных при проведении опытов без термообработки показал, что регистрируется тот же набор и соотношение содержания ПХБ и гидроксипроизводных ПХБ, присутствовавших в смесях **H45(H36)**. Но обнаружена сорбция конгенов ПХБ и гидроксипроизводных ПХБ на твердой фазе НТ, при этом конгенеры ПХБ равномерно распределяются между растворителем и твердым остатком, а гидроксипроизводные ПХБ больше сорбируются на твердом остатке. Так, в случае конгенов ПХБ сорбируется около 30% от содержания в исходных смесях, а в случае гидроксиполихлорбифенилов - до 60%.

Для сравнения проведено изучение продуктов, образующихся при термообработке смесей **H45(H36)** с НТ в ампулах при температуре 360 °С. Установлено, что после термообработки содержание конгенов ПХБ и гидроксиполихлорбифенилов резко уменьшается по сравнению как с содержанием в смесях **H45(H36)**, так и по сравнению с опытами без термообработки.

Также с использованием сформированной автором библиотеки масс-спектров установлено, что в реакционных смесях появляются конгенеры ПХБ и гидроксиполихлорбифенилы с меньшим числом атомов хлора, чем в исходных смесях **H45(H36)**, что является результатом дехлорирования соединений с большим числом атомов хлора в результате переноса водорода от НТ. При этом отмечено резкое уменьшение содержания продуктов в экстрактах твердых остатков, что говорит об отсутствии сорбции и, предположительно, об образовании продуктов конденсации конгенов ПХБ и гидроксиполихлорбифенилов с соединениями каменноугольного пека. Таким образом, с помощью метода ГХ/МС показано, что гидродехлорирование в среде НТ приводят к образованию смеси, пригодной для получения коксующих добавок.

Оценку эффективности обезвреживания ПХБ и функционализированных ПХБ в результате *микробиологической деструкции* проводили методом ГХ-ПИД и/или ГХ/МС. В ИЭГМ УрО РАН<sup>2</sup> проводятся работы по селекции новых бактериальных штаммов рода *Rhodococcus* с уникальными деградационными характеристиками, способных разлагать ПХБ до нетоксичных соединений. В представленной работе использовали штаммы *Rhodococcus wratislaviensis* КТ112-7 (КТ112-7) и *Rhodococcus ruber* Р25 (Р25), выделенные из почв на территории РФ, загрязненных хлорароматическими соединениями. Для исследования и идентификации продуктов биоразложения ПХБ и функционализированных ПХБ использовали сформированную автором библиотеку масс-спектров производных ПХБ.

При изучении и идентификации продуктов биодеструкции смесей «Трихлорбифенил» и «Совол» показано, что оба штамма успешно разлагают смесь «Трихлорбифенил» за 14 сут, а в случае смеси «Совол» деструкция составила только 96%, при этом установлено, что каких-либо иных ПХБ или производных ПХБ, не входящих в состав исходных смесей ПХБ, не образуется.

Исследование эффективности биодеструкции штаммом КТ112-7 смеси гидрокси-, метокси- и метокси(гидрокси)производных ПХБ (смесь **H23**) показало, что за 4 сут степень деструкции смеси **H23** составляет 72%, а за 10 сут – 93%. Причем сформированная библиотека масс-спектров позволила установить остаточное присутствие некоторых моногидрокситетрахлорбифенилов, образование каких-либо иных, чем исходные, производных ПХБ не зафиксировано.

При сравнении эффективности биодеструкции смеси **H23** штаммом КТ112-7, иммобилизованном на инертных носителях, установлено, что за 4 сут эффективность в

---

<sup>2</sup> Исследования проводились совместно с д.б.н. Егоровой Д.О. ИЭГМ УрО РАН

случае иммобилизации клеток штамма на углеродном волокне Карбопон-В-актив достигает 95,3%, а на активированном угле БАУ-А составляет 59,5%, причем полному разложению подверглись гидрокси- и метоксипроизводные ПХБ, содержащие 4-5 атомов хлора. В то время как при использовании клеток штамма КТ112-7, иммобилизованных на Карбопон-В-актив, большинство производных ПХБ подверглись полному разложению. При этом не фиксируется образование каких-либо других производных ПХБ.

При анализе продуктов биоразложения штаммом КТ112-7 смесей **Н32** и **Н33**, полученных при взаимодействии смеси «Совол» в присутствии щелочи с ПЭГ-4 и ПЭГ-22 соответственно, показано отсутствие образования производных ПХБ, отличных от идентифицированных в исходных смесях. При анализе продуктов биодеструкции смеси **Н32** через 1 сут инкубации отмечалось полное разложение полиэтиленгликолюкси-производных, а к концу 5 сут культивирования регистрировалось присутствие следовых содержаний тетрахлорбифенилов и общая степень деструкции смеси **Н32** составила 90%.

При анализе продуктов биодеструкции смеси **Н33** показано, что через 5 сут фиксируются лишь небольшие количества моногидрокситетрахлорбифенилов и тетрахлорбифенилов и степень деструкции смеси **Н33** составила 82%.

Эффективность биодеструкции штаммом КТ112-7 смеси **Н35**, состоящей из гидрокси-, 2-аминоэтокси- и гидрокси(2-аминоэтокси)производных ПХБ, за 14 сут составила 100%, при этом за первые 4 сут полностью разлагаются 2-аминоэтокси- и гидрокси(2-аминоэтокси)производные ПХБ. Далее происходит разложение тетра- и пентахлорбифенилов и гидроксиполихлорбифенилов.

Для изучения эффективности и продуктов биодеструкции гидроксипроизводных ПХБ использовали смеси **Н37**, **Н39**, **Н41** или **Н45**, полученные при взаимодействии ПХБ 12, ПХБ 29, ПХБ 30, смеси ПХБ «Трихлорбифенил» со щелочью в среде 2-АЭ соответственно. Также для сравнения изучали продукты биодеструкции исходных конгенов ПХБ. Показано, что полное разложение ПХБ 12 и смеси **Н37** штаммом КТ112-7 достигается за 10 сут, а штаммом Р25 за 14 сут. Анализ продуктов биодеструкции ПХБ 29 и ПХБ 30 и смесей **Н39**, **Н41**, показал, что оба штамма полностью деструктируют ПХБ 30 и смесь **Н41** за 14 сут. Для ПХБ 29 период биоразложения штаммом Р25 составил 7 сут, штаммом КТ112-7 – 3 сут. А для смеси **Н39** время биодеградации обоими штаммами составляет 10 сут. Исследование продуктов биодеструкции смеси **Н45** показало, что штамм КТ112-7 полностью деструктирует все составляющие смеси **Н45** за 14 сут, а штамм Р25 проявляет более низкий деградационный потенциал, оставляя через 14 сут примерно 2% смеси **Н45**.

При исследовании процесса и продуктов биодеструкции гидроксипроизводных с высоким содержанием атомов хлора исследовали эффективность биоразложения смесей, полученных при взаимодействии смеси «Совол» со щелочью в среде 2-АЭ (смесь **Н36**), ДЭА (смесь **Н47**) или ТЭА (смесь **Н49**). Показано, что для всех трех смесей в течение 14 дней степень деструкции составляет 96–100%. При этом, во всех случаях анализа продуктов биодеструкции методом ГХ/МС как исходных конгенов ПХБ, так и гидроксипроизводных ПХБ, происходит уменьшение содержания исходных субстратов и не регистрируется образование других, отличных от первоначальных и опасных для окружающей среды соединений производных ПХБ.

Таким образом, с использованием метода ГХ показана возможность эффективного применения биодеструкции для обезвреживания сред, загрязненных ПХБ, однако, полученные результаты не позволяют выделить какой-либо из штаммов как наиболее перспективный.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Итоги выполненного исследования

1. Разработан порядок определения ПХБ в технических смесях, объектах природного и промышленного характера и продуктах химической функционализации ПХБ, включающий выбор условий хроматографирования, способы извлечения ПХБ и регистрации масс-спектров, последовательность проведения анализа и идентификации. Установлен качественный и количественный состав технических смесей ПХБ марок «Трихлорбифенил» и «Совол». Разработан и аттестован ГСО 7821-2000 состава раствора СОВОЛА в гексане.

2. Методами ГХ и ГХ/МС доказана специфика химической трансформации ПХБ под действием электрофильных и нуклеофильных агентов. Показано, что в зависимости от расположения и числа атомов хлора в исходных субстратах при сульфировании ПХБ образуются (полихлорбифенил)моносulьфоокислоты и S,S-диоксиды полихлордифенилов, при бромировании возможно введение до 5 атомов брома, при нитровании зарегистрированы производные, содержащие от 1 до 4 нитро-групп. Установлено, что при взаимодействии ПХБ с водной щелочью в среде ДМСО и щелочью в среде полиалканоламинов образуются гидроксиполихлорбифенилы, содержащие 1–2 гидроксигруппы. В реакциях ПХБ с алкоксидами щелочных металлов в присутствии спиртов, с полиолами или 2-аминоэтанолом в присутствии щелочи образуются сложные смеси алкокси-, гидроксигрупп и гидроксигрупп (алкокси)производных ПХБ, при карбонилировании образуются полихлорбифенилполикарбоновые кислоты, содержащие до 5 карбоксигрупп.

3. Методом ГХ/МС выявлены и показаны особенности масс-спектрометрического распада метиловых эфиров (полихлорбифенил)моносulьфоокислот, нитро-, метокси(гидроксигрупп)- и 2,2,2-трифторэтоксигрупп-производных ПХБ в зависимости от орто-, мета- или пара-расположения функциональной группы в бифенильной структуре. Распад амино-, бром-, алкоксипроизводных ПХБ и полихлорбифенилполикарбоновых кислот зависит от природы функциональных заместителей и не зависит от числа, положения атомов хлора и функциональных групп. Идентифицированы 68 серусодержащих производных ПХБ, 170 нитро-, 36 амино-, 150 бром-, 355 гидроксигрупп- и 905 алкоксипроизводных ПХБ и 226 сложных эфиров полихлорбифенилполикарбоновых кислот. Сформирована библиотека масс-спектрометрических данных производных ПХБ – основа для идентификации компонентов технических смесей, природных и промышленных объектов.

4. Проведено сравнение эффективности различных сорбентов для определения ПХБ в трансформаторном масле с использованием многослойных колонок. Показано, что с использованием сорбента на основе тефлона достигается наибольшая степень извлечения и минимальный объем элюента. Разработана сорбционно-хроматографическая методика, позволяющая с использованием многослойных колонок определять ПХБ в трансформаторных маслах на уровне 0,002 %. Установлено влияние степени хлорирования ПХБ на эффективность извлечения при выборе способов пробоотбора и пробоподготовки для определения ПХБ в природных и техногенных. Разработана и аттестована простая, не требующая сложных пробоподготовки и оборудования, методика определения ПХБ в воздухе рабочей зоны, промышленных выбросах, почве, природных и сточных водах с пределом определения до 0,1 ПДК.

5. Предложен алгоритм по разработке методик аналитического контроля различных продуктов, образующихся из ПХБ и функционализованных ПХБ при их обезвреживании и/или переработке в полезные материалы, включающий стадии пробоподготовки, анализа и оценки эффективности трансформации. Разработаны методики оценки эффективности восстановительного гидродехлорирования ПХБ и

функционализованных ПХБ при использовании восстановительных систем и термического сольволиза в среде каменноугольного пека.

6. С использованием метода ГХ разработана методика оценки эффективности микробиологической деструкции ПХБ, алкокси- и гидроксипроизводных ПХБ под действием бактериальных штаммов рода *Rhodococcus*. Установлен высокий деградационный потенциал бактерий: полная деструкция ПХБ и функционализованных ПХБ достигается за 10–14 дней, что важно при разработке микробиологических методов обезвреживания.

7. Для экологического мониторинга объектов окружающей среды в центрах исследования воды, гигиены, эпидемиологии, агрохимической службы, метеоагентствах, экологических лабораториях используется ГСО состава раствора Совола. В лабораториях экологического и химического контроля ООО «Завод Медсинтез» и ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Самарской области» для оценки загрязненности объектов внедрены и применяются методики определения ПХБ в воздухе рабочей зоны, промышленных выбросах, почве, природных и сточных водах.

#### **Рекомендации по внедрению результатов диссертационной работы**

Сформированная в работе библиотека масс-спектрометрических данных производных ПХБ может быть использована для идентификации трансформированных ПХБ при анализе биологических объектов и сред с целью выявления загрязненности территорий, для оценки эффективности при разработке новых процессов обезвреживания ПХБ. Разработанные газохроматографические методики качественного и количественного определения ПХБ и функционализованных ПХБ в различных объектах (воздушная среда, водные объекты, почва, донные отложения, трансформаторные масла, продукты переработки в полезные материалы или микробиологического обезвреживания) являются простыми, экспрессными, не используют дорогое оборудование и сложные способы пробоотбора и пробоподготовки, что делает их доступными для использования и проведения анализов в экологических лабораториях РФ.

**Перспективы дальнейшей разработки темы** исследований заключаются в поиске и аналитическом сопровождении новых способов химической функционализации ПХБ, использующих доступные реактивы и простые методы; в изучении и расширении методик контроля способов обезвреживания ПХБ и функционализованных ПХБ (например, под действием УФ- или видимого излучения в присутствии различных катализаторов), в развитии селективных подходов к исследованию и идентификации образующихся продуктов. Предложенный алгоритм аналитического контроля в комплекте со сформированной автором библиотекой масс-спектрометрических данных, доказывающих состав и строение производных ПХБ, может быть адаптирован к любым методам обезвреживания ПХБ и стать основой для выбора экологически безопасного способа уничтожения этих техногенных суперэкоксикантов.

#### **Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях**

*статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:*

1. Питерских, И.А. Разработка государственного стандартного образца состава раствора Совола / И. А. Питерских, В. Е. Кириченко, **М. Г. Первова**, В. В. Кандакова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2001. – Т. 67. – № 8. – С. 63–66. (0,25 п.л./0,16 п.л.)

2. Zabelina, O.N. Reactivity of congeners of Sovol technical mixture of polychlorinated biphenyls toward sodium methoxide / O. N. Zabelina, T. I. Gorbunova, **M. G. Pervova**, V. E. Kirichenko, A. Ya. Zapevalov, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // Russian

Journal of Applied Chemistry. – 2004. – V. 77. – № 9. – P. 1523–1527. (0,31 п.л./0,27 п.л.) (Scopus)

3. Zabelina, O.N. Products of the reaction of polychlorinated biphenyls with ethanol and potassium hydroxide in dimethyl sulfoxide / O. N. Zabelina, V. E. Kirichenko, **M. G. Pervova**, Yu. G. Yaltuk, V. I. Saloutin // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2006. – V. – № 5. – P. 791–798. (0,50 п.л./0,37 п.л.) (Scopus)

4. Мехаев, А.В. Жидкофазное дехлорирование токсичных техногенных продуктов с использованием нанодисперсных палладиевых катализаторов на основе «Сибунита» / А. В. Мехаев, **М. Г. Первова**, О. П. Таран, И. Л. Симакова, В. Н. Пармон, М. А. Саморукова, В. П. Боярский, Т. Е. Жеско, В. И. Салоутин, Ю. Г. Ятлук // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – Т.19. – С. 179–186. (0,50 п.л./0,16 п.л.)

5. **Первова, М.Г.** Исследование смеси сложных эфиров полихлорбифенилкарбоновых кислот методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии / М. Г. Первова, М. А. Саморукова, А. В. Мехаев, Ю. Г. Ятлук, В. И. Салоутин // Аналитика и контроль. – 2011. – Т.15. – № 2. – С. 222–232. (0,62 п.л./0,51 п.л.)

6. **Первова, М.Г.** Исследование взаимодействия полихлорированных бифенилов с неопентилгликолем / М. Г. Первова, Т. И. Горбунова, М. А. Саморукова, В. И. Салоутин, О. Н. Чупахин // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15. – № 1. – С. 4–18. (0,91 п.л./0,80 п.л.)

7. Gorbunova, T.I. Reactivity features of polychlorobiphenyls congeners in the nucleophilic substitution reactions / T. I. Gorbunova, **M. G. Pervova**, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // Russian Journal of General Chemistry. – 2012. – V. 82. – № 1. – P. 138–143. (0,37 п.л./0,28 п.л.) (Scopus)

8. **Pervova, M.G.** Reaction of polychlorinated biphenyls and benzenes with neopentyl glycol / M. G. Pervova, T. I. Gorbunova, M. A. Samorukova, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // Russian Journal of General Chemistry. – 2012. – V. 82. – № 3. – P. 428–435. (0,45 п.л./0,31 п.л.) (Scopus)

9. Gorbunova, T.I. A new application of derivatives of polychlorobiphenyls and polyethylene glycols / T. I. Gorbunova, **M. G. Pervova**, E. B. Trushina, S. V. Pavlyshko, A. Ya. Zapevalov, V. I. Saloutin // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. – V. 85. – № 10. – P. 1622–1626. (0,31 п.л./0,25 п.л.) (Scopus)

10. Mekhaev, A.V. Carboxyethenylation of polychlorobiphenyls / A. V. Mekhaev, A. V. Pestov, Yu. G. Yatluk, **M. G. Pervova**, A. A. Panyukova // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2013. – V. 49. – № 5. – P. 691–695. (0,28 п.л./0,15 п.л.) (Scopus)

11. Егорова, Д.О. Бактериальная деструкция смеси, полученной при химической модификации полихлорированных бифенилов полиэтиленгликолями / Д. О. Егорова, Т. И. Горбунова, **М. Г. Первова**, В. А. Демаков // Биотехнология. – 2013. – № 4. – С. 56–64. (0,56 п.л./0,25 п.л.)

12. Gorbunova, T.I. An interdisciplinary approach to the problem of neutralization of man-made polychlorinated biphenyls / T. I. Gorbunova, **M. G. Pervova**, A. A. Panyukova, D. O. Egorova, V. I. Saloutin, V. A. Demakov, O. N. Chupakhin // Doklady Chemistry. – 2014. – V. 454. – Part. 2. – P. 19–24. (0,36 п.л./0,13 п.л.) (Scopus)

13. Egorova, D.O. Bacterial Degradation of a Mixture Obtained through the Chemical Modification of Polychlorinated Biphenyls by Polyethylene Glycols / D. O. Egorova, T. I. Gorbunova, **M. G. Pervova**, V. A. Demakov // Applied Biochemistry and Microbiology. – 2014. – V. 50. – № 7. – P. 722–729. (0,64 п.л./0,16 п.л.) (Scopus)

14. Gorbunova, T.I. Features of Polychlorinated Biphenyls Nitration / T. I. Gorbunova, **M. G. Pervova**, K. A. Plotnikova, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // Russian

Journal of General Chemistry. – 2015. – V. 85. – № 7. – P. 1611–1616. (0,37 п.л./0,31 п.л.) (Scopus)

15. **Pervova, M.G.** Investigation of Congeners of Polychlorinated Biphenyls in the Trikhlobifenil Technical Mixture / M. G. Pervova, K. A. Plotnikova, T. I. Gorbunova, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // Russian Journal of General Chemistry. – 2015. – V. 85. – №. 8. – P. 1929–1933. (0,31 п.л./0,27 п.л.) (Scopus)

16. **Pervova, M.G.** Mass spectrometric study of the bromination of technical mixtures of polychlorinated biphenyls / M. G. Pervova, K. A. Plotnikova, A. V. Mekhaev, A. V. Pestov, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // Doklady Chemistry. – 2016. – V. 466. – Part 2. – P. 29–34. (0,37 п.л./0,31 п.л.) (Scopus)

17. Plotnikova, K.A. The interaction of low- and medium-chlorinated biphenyls with sodium methoxide with the account for thermodynamic modeling / K. A. Plotnikova, T. I. Gorbunova, **M. G. Pervova**, T. V. Kulikova, A. V. Maiorova, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // Russian Journal of General Chemistry. – 2017. – V. 87. – № 5. – P. 934–939. (0,32 п.л./0,15 п.л.) (Scopus)

18. Maiorova, A.V. Optimization of the Reaction of Polychlorobiphenyls with a Binucleophile by Thermodynamic Modeling / A. V. Maiorova, T. V. Kulikova, K. Yu. Shunyaev, T. I. Gorbunova, **M. G. Pervova**, K. A. Plotnikova // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – V. 90. – №. 6. – P. 915–922. (0,50 п.л./0,12 п.л.) (Scopus)

19. Plotnikova, K.A. Optimization of the chemical stage of pretreatment of technical polychlorobiphenyls for destruction / K. A. Plotnikova, **M. G. Pervova**, T. I. Gorbunova, T. Sh. Khaibulova, V. P. Boyarskii, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // Doklady Chemistry. – 2017. – V. 476. – Part 1. – P. 206–210. (0,30 п.л./0,25 п.л.) (Scopus)

20. **Первова, М.Г.** Исследование сорбционно-газохроматографического определения полихлорированных бифенилов в маслах / М. Г. Первова, К. А. Плотникова, Т. В. Шатунова, В. И. Салоутин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2018. – Т. 18. – № 3. – С. 287–296. (0,56 п.л./0,37 п.л.)

21. Plotnikova, K.A. Features of Sulfonation of Polychlorinated Biphenyl Congeners / K. A. Plotnikova, T. I. Gorbunova, **M. G. Pervova**, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // Russian Journal of General Chemistry. – 2018. – V. 88. – № 2. – P. 257–261. (0,31 п.л./0,25 п.л.) (Scopus)

22. Gorbunova, T.I. Hydroxylation of Polychlorinated Biphenyls in Polyalkanolamines Medium / T. I. Gorbunova, **M. G. Pervova**, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // Russian Journal of General Chemistry. – 2019. – V. 89. – № 4. – P. 717–721. (0,28 п.л./0,19 п.л.) (Scopus)

23. Егорова, Д.О. Иммунизация клеток штамма *Rhodococcus wratislaviensis* КТ 112-7 как способ повышения эффективности биодеструкции модифицированных полихлорбифенилов / Д. О. Егорова, **М. Г. Первова**, Т. И. Горбунова, В. А. Демаков // Биотехнология. – 2019. – Т. 35. – № 2. – С. 58–70. (0,75 п.л./0,12 п.л.) (Scopus)

24. Egorova, D.O. Bacterial Degradation of a Mixture of Hydroxy and Methoxy Polychlorinated Biphenyls / D. O. Egorova, T. I. Gorbunova, **M. G. Pervova**, K. A. Plotnikova, T. D. Kiryanova, V. A. Demakov, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // Doklady Chemistry. – 2019. – V. 486. – Part 1. – P. 133–136. (0,25 п.л./0,06 п.л.) (Scopus)

25. Gorbunova, T.I. Uncatalyzed Hydrodechlorination of Dichlorobiphenyls / T. I. Gorbunova, **M. G. Pervova**, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2019. – V. 55. – № 7. – P. 988–990. (0,19 п.л./0,11 п.л.) (Scopus)

26. Kulikova, T.V. Optimization of nucleophilic dechlorination of polychlorinated biphenyls: calculation and experiment / T. V. Kulikova, A. V. Maiorova, V. A. Bykov, K. Y. Shunyaev, T. I. Gorbunova, **M. G. Pervova**, K. A. Plotnikova // International Journal of

Environmental Science and Technology. – 2019. – V. 16. – № 7. – P. 3265–3274. (0,72 п.л./0,10 п.л.) (Scopus)

27. Gorbunova, T.I. Reagent Pretreatment of Polychlorobiphenyls prior to Breakdown / T. I. Gorbunova, **M. G. Pervova**, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2019. – V. 923. – № 7. – P. 1039–1044. (0,34 п.л./0,19 п.л.) (Scopus)

28. Maiorova, A.V. Thermodynamic Modeling of the Stage of Polychlorinated Biphenyls Preparation to Thermal Decomposition / A. V. Maiorova, T. V. Kulikova, K. Y. Shunyaev, T. I. Gorbunova, **M. G. Pervova** // Russian Journal of General Chemistry. – 2019. – V. 89. – № 9. – P. 1836–1842. (0,44 п.л./0,11 п.л.) (Scopus)

29. Egorova, D.O. Biodegradability of hydroxylated derivatives of commercial polychlorobiphenyls mixtures by *Rhodococcus*-strains / D. O. Egorova, T. I. Gorbunova, **M. G. Pervova**, T. D. Kir'yanova, V. A. Demakov, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // Journal of Hazardous Materials. – 2020. – V. 400. – 123328. (0,52 п.л./ 0,19 п.л.) (Scopus)

30. Maiorova, A.V. Thermodynamic Aspects for the Reaction of Polychlorinated Biphenyls with Sodium Metoxide in Ethanol and Dimethyl Sulfoxide Solution / A. V. Maiorova, T. V. Kulikova, T. I. Gorbunova, **M. G. Pervova**, K. Y. Shunyaev, L. I. Leontiev // Doklady Chemistry. – 2020. – V. 495. – № 1. – P. 186–190. (0,27 п.л./0,06 п.л.) (Scopus)

31. Gorbunova, T.I. Reactions of Tetra- and Pentachlorobiphenyls with Alkali in 2-Aminoethanol Medium / T. I. Gorbunova, **M. G. Pervova**, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // Russian Journal of General Chemistry. – 2020. – V. 90. – № 12. – P. 2255–2257. (0,19 п.л./0,12 п.л.) (Scopus)

32. Gorbunova, T.I. Biodegradation of trichlorobiphenyls and their hydroxylated derivatives by *Rhodococcus*-strains / T. I. Gorbunova, D. O. Egorova, **M. G. Pervova**, T. D. Kyrianova, V. A. Demakov, V. I. Saloutin, O. N. Chupakhin // Journal of Hazardous Materials. – 2021. – V. 409. – 124471. (0,57 п.л./0,31 п.л.) (Scopus)

33. Egorova, D.O. Modeling of the Biphenyl Dioxygenase  $\alpha$ -Subunit Structure of *Rhodococcus* Strains and Features of the Destruction of Chlorinated and Hydroxylated Biphenyls at Different Temperatures / D. O. Egorova, T. I. Gorbunova, T. D. Kir'yanova, **M. G. Pervova**, E. G. Plotnikova // Applied Biochemistry and Microbiology. – 2021. – V. 57. – № 6. – P. 732–742. (0,69 п.л./0,12 п.л.) (Scopus)

34. Андрейков, Е.И. Дехлорирование гидроксипроизводных полихлорбифенилов при термическом сольволизе в среде каменноугольного пека / Е. И. Андрейков, **М. Г. Первова**, Ю. А. Диковинкина, О. В. Красникова, Т. И. Горбунова, В. И. Салоутин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2021. – Т. 29. – № 6. – С. 653–660. (0,48 п.л./0,30 п.л.)

35. Gorbunova, T.I. Degradability of Commercial Mixtures of Polychlorobiphenyls by Three *Rhodococcus*-strains / T. I. Gorbunova, D. O. Egorova, **M. G. Pervova**, T. D. Kir'yanova, E. G. Plotnikova // Archives of Microbiology. – 2022. – V. 204. – № 8. – 534. (0,47 п.л./0,30 п.л.) (Scopus)

*Монографии и главы в коллективной монографии:*

36. Горбунова, Т.И. Полихлорбифенилы. Проблемы экологии, анализа и химической утилизации / Т. И. Горбунова, **М. Г. Первова**, О. Н. Забелина, В. И. Салоутин, О. Н. Чупахин. – М.: Красанд, 2011. – 400 с. (25,00 п.л./16,60 п.л.)

37. **Первова, М.Г.** Дехлорирование полихлорированных бифенилов в реакциях с многоатомными спиртами / В кн. «Каталитические, сорбционные, микробиологические и интегрированные методы для защиты и ремедиации окружающей среды» / М. Г. Первова, Т. И. Горбунова, В. И. Салоутин, О.Н. Чупахин. – Изд-во: СО РАН, 2013. – С.67-95/ (2,30 п.л./1,54 п.л.).

38. Мехаев, А.В. Гидродехлорирование полихлорбифенилов и родственных соединений с использованием палладиевых катализаторов / В кн. «Каталитические,

сорбционные, микробиологические и интегрированные методы для защиты и ремедиации окружающей среды» / А. В. Мехаев, В. Н. Пармон, О. П. Таран, И. Л. Симакова, В. И. Салоутин, О. Н. Чупахин, Ю. Г. Ятлук, **М. Г. Первова**, М. А. Саморукова – Изд-во: СО РАН, 2013. – С.95-128/ (2,30 п.л./0,58 п.л.)

39. Горбунова, Т.И. Химическая функционализация полихлорированных бифенилов: новые достижения / Т. И. Горбунова, **М. Г. Первова**, В. И. Салоутин, О. Н. Чупахин – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2018. – 728 с. (49,30 п.л./32,86 п.л.)

*Патенты:*

40. Патент № 2623216 Российская Федерация, (51) МПК, А62D 3/34 (2007.01), С07С 17/395 (2006.01) С07С 25/18 (2006.01) Способ химической переработки полихлорированных бифенилов / В. П. Боярский, Т. Ш. Хайбулова, Т. И. Горбунова, **М. Г. Первова**, К. А. Плотникова, В. И. Салоутин, О. Н. Чупахин.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет (RU), ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН (RU). – заявка № 2016128673 от 13.07.2016; опубл. 23.06.2017. Бюл. № 18. (0,63 п.л./0,30 п.л.)

*Публикации в других изданиях:*

41. Кириченко, В.Е. Хромато-масс-спектрометрическое исследование 2-аминоэтоксипроизводных полихлорированных бифенилов / В. Е. Кириченко, О. Н. Забелина, **М. Г. Первова**, Т. И. Горбунова, А. Я. Запевалов // Аналитика и контроль. – 2004. – Т. 8. – № 3. – С. 272–276. (0,31 п.л./0,25 п.л.)

42. Забелина, О.Н. Исследование алкоксипроизводных полихлорированных бифенилов методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии / О. Н. Забелина, Ю. Г. Ятлук, В. Е. Кириченко, **М. Г. Первова**, А. С. Назаров, В. И. Салоутин // Масс-спектрометрия. – 2005. – Т. 2. – № 2. – С. 139–144. (0,33 п.л./0,25 п.л.)

43. Забелина, О.Н. Изучение гидролиза полихлорированных бифенилов методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии / О. Н. Забелина, В. Е. Кириченко, **М. Г. Первова**, Ю. Г. Ятлук, В. И. Салоутин // Аналитика и контроль. – 2006. – Т. 10. – № 1. – С. 32–38. (0,41 п.л./0,25 п.л.)

**Результаты диссертации были также опубликованы в 34 публикациях в сборниках трудов и тезисов докладов международных и всероссийских конференций.**