

На правах рукописи



**Горбунова Татьяна Ивановна**

**ПОЛИХЛОРИРОВАННЫЕ БИФЕНИЛЫ  
В РЕАКЦИЯХ ЗАМЕЩЕНИЯ**

02.00.03 – Органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

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

Екатеринбург – 2015

Работа выполнена в лаборатории фторорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Пастера Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург).

**Научный консультант:**

**Чупахин Олег Николаевич**

доктор химических наук,  
академик РАН

**Официальные оппоненты:**

**Кучин Александр Васильевич,**

доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, директор

**Злотин Сергей Григорьевич,**

доктор химических наук, профессор,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, заместитель директора

**Боярский Вадим Павлович,**

доктор химических наук, доцент,  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет», профессор кафедры физической органической химии

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва

Защита диссертации состоится «02» ноября 2015 года в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.08 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, аудитория И-420 (зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Поспелова  
Татьяна Александровна

## **Общая характеристика работы.**

**Актуальность работы.** Полихлорированные бифенилы (ПХБ) являются широко известным классом ароматических соединений, вклад которого в развитие мировой промышленности трудно переоценить. Обладая уникальными теплофизическими и диэлектрическими свойствами, ПХБ использовались во всех промышленно развитых странах с конца 20-х г.г. прошлого столетия. За это время производство ПХБ различных марок составило более 1 млн. тонн. В 70-х г.г. XX века установлено, что ПХБ являются токсичными соединениями, обладают длительным периодом полураспада в условиях окружающей среды, способны к трансграничному переносу на большие расстояния по воздуху, воде и пищевым цепям, а в условиях хранения и эксплуатации являются источниками еще более токсичных соединений – полихлордibenзодоксинов (ПХДД) и полихлордibenзофуранов (ПХДФ).

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

Исследования по поиску наиболее эффективных путей уничтожения ПХБ развиваются уже более трех десятилетий. Однако проблема выбора методов утилизации техногенных ПХБ для многих государств до сих пор остается актуальной задачей. Сегодня единственным технологически развитым и эффективным способом уничтожения ПХБ можно считать их сжигание с использованием ракетного двигателя. Этот метод является энергозатратным, он требует соблюдения «правила трех Т» (время пребывания ПХБ в зоне реакции около 2-3 сек, температура – 2000-3000 °С, высокая турбулентность), большого расхода кислорода (4-6 т / 1 т ПХБ), и поэтому утилизировать все количества наработанных в мире ПХБ с помощью сжигания не удастся. Необходимо развитие и привлечение других методов.

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

Сегодня наиболее оправданными и перспективными являются химические методы обезвреживания ПХБ. Анализ мировых достижений в этой области показывает, что исследования последних лет нацелены, в основном, на развитие методов восстановительного дехлорирования техногенных ПХБ с использованием различных восстановительных систем и катализаторов. Значительный толчок эта область приобрела в связи с возможностью синтеза наноразмерных металлов, их оксидов и сплавов. Бесспорно, представленные сегодня достижения значительны, особенно в области использования палладиевых катализаторов.

Имеются данные о 100 %-ном удалении атомов хлора из конгенов ПХБ и их технических смесей, разработаны методики получения из ПХБ бифенила, дициклогексила и нехлорированных моноароматических производных. Вместе с тем, для обезвреживания всех имеющихся запасов ПХБ необходимы огромные количества дорогостоящих катализаторов и развитие методов их регенерации, а реализация реакций гидродехлорирования осуществляется в растворах, и, вряд ли, использование только восстановительного дехлорирования поможет справиться с задачей обезвреживания всех имеющихся ПХБ.

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

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

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

#### **Направления исследований.**

1. Поиск дескрипторов для оценки реакционной способности конгенов ПХБ в процессах нуклеофильного и электрофильного замещения.
2. Разработка методов нуклеофильного замещения ароматически связанных атомов хлора в конгенерах ПХБ на алкоксигруппы, образованных *in situ* из одноатомных спиртов и полиолов.
3. Исследование процесса электрофильного замещения в конгенерах ПХБ на примере реакции нитрования.
4. Разработка метода перфторалкилирования конгенов ПХБ в условиях радикального процесса в водной среде.
5. Исследование микробиологической деструкции и поиск практических приложений производных ПХБ.

#### **Научная новизна.**

Посредством квантово-химических расчетов, выполненных с использованием пакета Gaussian 09 в приближении теории функционала плотности в базисе RB3LYP\6-31G(d) в газовой фазе, охарактеризована реакционная способность конгенов ПХБ во взаимодействиях по механизму нуклеофильного замещения. Установлено, что конгенеры ПХБ относятся к типу жестких кислот, а их взаимодействия с нуклеофилами являются зарядово контролируемыми.

Впервые установлены вероятностные углеродные центры ароматических связей С-С1 в конгенерах ПХБ для первичной атаки нуклеофила.

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

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

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

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

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

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

#### **Практическая ценность.**

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

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

В условиях реакции нуклеофильного замещения разработаны методы получения водорастворимых и нерастворимых в воде производных технических ПХБ марки «Совол». Показано, что оба типа производных подвергаются микробиологической деградации с образованием нетоксичных соединений. Для нерастворимых в воде производных ПХБ найдены поверхностно-активные вещества, осуществляющие их доставку в бактериальную среду.

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

#### **Основные положения, выносимые на защиту.**

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

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

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

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

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

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

Автор выражает свою признательность ак. О.Н. Чупахину и проф. В.И. Салоутину за поддержку исследований и помощь в постановке задач и в обсуждении результатов; с.н.с. М.Г. Первой за идентификацию всех производных ПХБ в условиях ГХ-МС; а также всем соавторам: А.Я. Запелову, Ю.О. Субботиной, В.Е. Кириченко, О.В. Коряковой, О.Н. Забелиной (ИОС УрО РАН); Т.В. Куликовой, А.В. Майоровой, К.Ю. Шуняеву (ИМЕТ УрО РАН); Е.Б. Трушиной, С.В. Павлышко (ИМАШ УрО РАН); Д.О. Егоровой, В.А. Демакову (ИЭГМ УрО РАН).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, выводов, списка литературы и двух приложений.

**Глава 1** содержит литературный обзор по методам химической трансформации конгенов ПХБ. **Главы 2-4** посвящены обсуждению результатов работы по вопросам нуклеофильного замещения, электрофильного замещения и реакций радикального типа соответственно с участием конгенов ПХБ. **Глава 5** содержит дискуссию о проблемах микробиологической деструкции и прикладного значения производных ПХБ. **Глава 6** является описанием экспериментальной части работы.

Диссертация выполнена на 359 страницах и содержит 70 схем, 11 уравнений, 48 таблиц, 131 рисунок. Библиографический список цитируемой литературы содержит 264 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы ее цели и задачи, аргументирована научная новизна исследования, представлены выносимые на защиту научные положения и практическая значимость полученных результатов.

### Глава 1. Химические методы превращений полихлорированных бифенилов

В главе 1 рассмотрены современные методы химической переработки (обезвреживания) техногенных конгенов ПХБ. Дан анализ реакционной способности отдельных конгенов и технических смесей ПХБ в различных видах взаимодействий. Оценены возможности использования производных ПХБ.

### Глава 2. Полихлорированные бифенилы в реакциях нуклеофильного замещения

#### 2.1. Квантово-химическое обоснование реакционной способности конгенов полихлорбифенилов

Индивидуальные конгены ПХБ представляют собой сложные полиароматичные системы, для которых невозможно точно указать направление атаки нуклеофилов в процессах, протекающих по механизму нуклеофильного замещения ( $S_N$ ). Однако прогнозная оценка реакционной способности конгенов ПХБ может быть осуществлена с помощью дескрипторов, найденных посредством квантово-химических расчетов. Поскольку одним из объектов исследования в настоящей работе являлся коммерческий продукт марки «Совол», в состав которого входят три-, тетра-, пента-, гекса- и гептахлорбифенилы (всего 35 соединений, Табл. 1), расчеты выполнены для каждого конгенера этой смеси.

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

Для оценки реакционной способности конгенов ПХБ в реакции нуклеофильного замещения выбраны следующие дескрипторы: энергии граничных орбиталей ( $E_{ВЗМО}$  и  $E_{НСМО}$ ), абсолютная химическая жесткость ( $\eta$ ) и глобальный индекс электрофильности ( $\omega$ ). Два последних параметра ( $\eta$  и  $\omega$ ) вычислены по уравнениям (1-5):

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

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

$$IP = - E_{ВЗМО} \quad (2)$$

$$EA = - E_{НСМО} \quad (3)$$

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

где  $\mu$  – химический потенциал, эВ

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

Рассчитанные значения  $E_{ВЗМО}$  и  $E_{НСМО}$  представлены в Таблице 1. При переходе от три- к гептахлорбифенилам их  $E_{НСМО}$  во многих случаях уменьшается, что указывает на увеличение электрофильности молекул более высокохлорированных конгенов по сравнению с низкохлорированными.

Аналогичные выводы можно сделать и при анализе рассчитанных величин  $\omega$  (Табл. 1): при переходе от три- к гептахлорбифенилам значение этого параметра в большинстве случаев увеличивается, что также свидетельствует об увеличении электрофильности молекул ПХБ с увеличением числа атомов хлора в их молекулах.

Рассчитанные индексы  $\eta$  для конгенов ПХБ (Табл. 1) показывают, что этот параметр в ряду *три-, тетра-, пента-, гекса-, гептахлорбифенилы* возрастает, т.е. высокохлорированные конгенеры являются более жесткими кислотами, чем низкохлорированные.

Высокие значения энергетической щели ( $\Delta E$ ) (Табл. 1) показывают, что внутри каждой молекулы ПХБ происходит локализация избытка электронной плотности на атомах углерода, связанных с атомами хлора.

**Таблица 1.** Величины  $E_{ВЗМО}$ ,  $E_{НСМО}$ ,  $\eta$  и  $\omega$  для конгенов ПХБ смеси «Совол»<sup>а</sup>.

№ конгенера по ИЮПАК (индексы атомов хлора)	$E_{ВЗМО}$ , эВ	$E_{НСМО}$ , эВ	$\Delta E$ , эВ	Абсолютная химическая жесткость, $\eta$ , эВ	Глобальный индекс электрофиль- ности, $\omega$ , эВ
<b>Трихлорбифенилы (низкохлорированные конгенеры)</b>					
ПХБ 22 (2,3,4'-)	-6.580	-1.184	5.396	2.698	2.794
ПХБ 28 (2,4,4'-)	-6.513	-1.245	5.268	2.634	2.857
ПХБ 33 (3,4,2'-)	-6.564	-1.214	5.350	2.675	2.827
<b>Тетрахлорбифенилы (среднехлорированные конгенеры)</b>					
ПХБ 41 (2,3,4,2'-)	-6.897	-0.976	5.921	2.956	2.617
ПХБ 44 (2,3,2',5'-)	-6.795	-1.015	5.780	2.890	2.638
ПХБ 47 (2,4,2',4'-)	-6.808	-1.208	5.600	2.800	2.868
ПХБ 49 (2,4,2',5'-)	-6.811	-1.074	5.737	2.868	2.710
ПХБ 52 (2,5,2',5'-)	-6.799	-1.116	5.683	2.842	2.757
ПХБ 56 (2,3,3',4'-)	-6.727	-1.375	5.352	2.676	3.066
ПХБ 60 (2,3,4,4'-)	-6.639	-1.374	5.265	2.633	3.050
ПХБ 64 (2,3,6,4'-)	-6.831	-1.083	5.748	2.874	2.724
ПХБ 66 (2,4,3',4'-)	-6.677	-1.428	5.249	2.625	3.128
ПХБ 70 (2,5,3',4'-)	-6.718	-1.451	5.267	2.633	3.169
ПХБ 74 (2,4,5,4'-)	-6.639	-1.457	5.182	2.591	3.162
<b>Пентахлорбифенилы (высокохлорированные конгенеры)</b>					
Группа I					
ПХБ 84 (2,3,6,2',3'-)	-6.910	-1.123	5.787	2.893	2.789
ПХБ 91 (2,3,6,2',4'-)	-6.950	-1.152	5.798	2.899	2.830
ПХБ 95 (2,3,6,2',5'-)	-6.827	-1.163	5.664	2.832	2.818
ПХБ 110 (2,3,6,3',4'-)	-6.937	-1.205	5.732	2.866	2.892

Группа II					
ПХБ 97 (2,4,5,2',3'-)	-6.937	-1.223	5.714	2.857	2.914
ПХБ 99 (2,4,5,2',4'-)	-6.913	-1.376	5.537	2.769	3.102
ПХБ 101 (2,4,5,2',5'-)	-6.901	-1.290	5.611	2.806	2.990
ПХБ 118 (2,4,5,3',4'-)	-6.788	-1.627	5.161	2.580	3.430
Группа III					
ПХБ 82 (2,3,4,2'3'-)	-7.007	-1.106	5.901	2.950	2.788
ПХБ 85 (2,3,4,2',4'-)	-7.032	-1.153	5.879	2.939	2.850
ПХБ 87 (2,3,4,2',5'-)	-6.887	-1.186	5.701	2.851	2.858
ПХБ 105 (2,3,4,3',4'-)	-6.801	-1.539	5.262	2.631	3.305
ПХБ 92 (2,3,5,2',5'-)	-6.915	-1.246	5.669	2.834	2.937
Гексахлорбифенилы (высокохлорированные конгенеры)					
Группа IV					
ПХБ 128 (2,3,4,2',3',4'-)	-7.113	-1.298	5.815	2.908	3.042
ПХБ 132 (2,3,4,2',3',6'-)	-7.013	-1.231	5.782	2.891	2.939
ПХБ 138 (2,3,4,2',4',5'-)	-7.025	-1.351	5.674	2.837	3.092
Группа V					
ПХБ 149 (2,3,6,2',4',5'-)	-6.973	-1.270	5.703	2.852	2.980
ПХБ 153 (2,4,5,2',4',5'-)	-7.075	-1.363	5.712	2.856	3.116
ПХБ 156 (2,3,4,5,3',4'-)	-6.892	-1.728	5.164	2.582	3.597
Гептахлорбифенилы (высокохлорированные конгенеры)					
ПХБ 170 (2,3,4,5,2',3',4'-)	-6.901	-1.484	5.417	2.709	3.245
ПХБ 180 (2,3,4,5,2',4',5'-)	-7.101	-1.552	5.549	2.775	3.373

<sup>a</sup> группы конгенеров I-IV сформированы по принципу общности строения одного из ароматических циклов, ПХБ 92 не входит в группу III. Конгенеры группы V объединены как не имеющие общности строения.

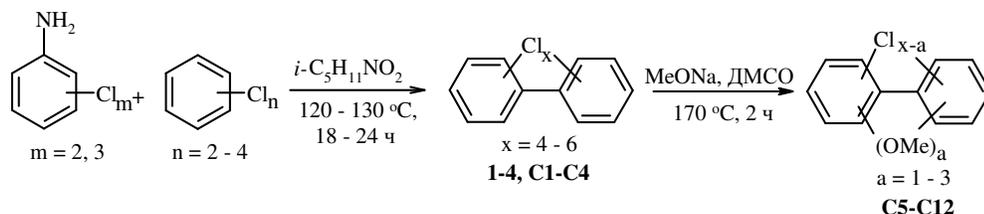
На основании рассчитанных дескрипторов можно заключить, что молекулы конгенеров ПХБ имеют электрофильную природу. При переходе от низко- к высокохлорированным конгенерам значения глобального индекса электрофильности ( $\omega$ ) и абсолютной химической жесткости ( $\eta$ ) возрастают. В рамках теории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

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

Для проверки корректности квантово-химических расчетов исследовано нуклеофильное замещение конгенеров ПХБ под действием жесткого основания - метоксида натрия (MeONa), не оказывающего значительного стерического влияния на протекание процесса по механизму  $S_N$ . В качестве конгенеров в условиях реакции Гомберга-Бахмана-Хея синтезированы как индивидуальные ПХБ **1-4**, так и их смеси **C1-C4** (Схема 1, Табл. 2). Их взаимодействие с MeONa протекает со 100 %-ной конверсией (Схема 1, Табл. 2).

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

**Схема 1.** Синтез конгенов ПХБ и их взаимодействие с MeONa.



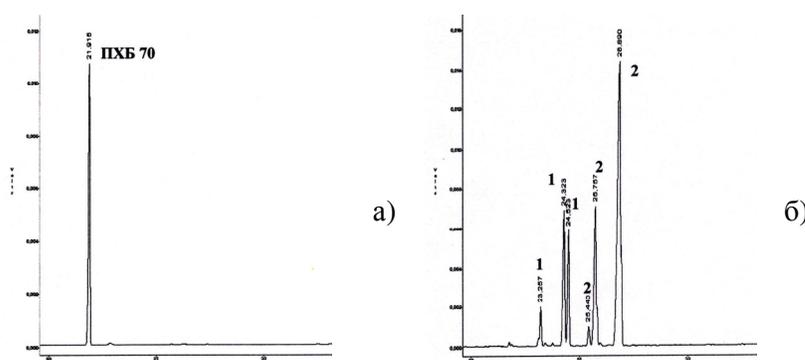
**Таблица 2.** Данные о синтезе конгенов ПХБ и продуктах их реакции с MeONa.

№ п./п.	Компоненты конденсации		Результаты конденсации <sup>б</sup> , № соед.	Выход, %	Тип метоксипроизводных, содержание, %; № соед.
	полихлор-анилин	полихлор-бензол			
1.	3,4-дихлор-анилин	1,4-дихлор-бензол	<b>ПХБ 70</b> (100 %), <b>1</b>	32	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> , 27.9; C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 72.1, <b>C5</b>
2.	2,4,5-трихлор-анилин	1,4-дихлор-бензол	<b>ПХБ 101</b> (100 %), <b>2</b>	42	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> , 87.2; C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 12.8, <b>C6</b>
3.	3,4-дихлор-анилин	1,2,3,4-тетрахлорбензол	<b>ПХБ 156</b> (100 %), <b>3</b>	56	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub> , 62.9; C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 15.2; C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 21.9, <b>C7</b>
4.	3,4-дихлор-анилин	1,2,4,5-тетрахлорбензол	<b>ПХБ 163</b> (100 %), <b>4</b>	51	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 12.5; C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 87.5, <b>C8</b>
5.	2,4,5-трихлор-анилин	1,2-дихлор-бензол	<b>ПХБ 97</b> (48 %), <b>ПХБ 118</b> (51 %), <b>C1</b>	43	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> , 68.0; C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 32.0, <b>C9</b>
6.	4-хлор-анилин	1,2,4-трихлор-бензол	<b>ПХБ 64</b> (38 %), <b>ПХБ 63</b> (23 %), <b>ПХБ 74</b> (23 %), <b>ПХБ 60</b> (13 %), <b>C2</b>	41	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> , 71.2; C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 28.8, <b>C10</b>
7.	3,4-дихлор-анилин	1,2,4-трихлор-бензол	<b>ПХБ 110</b> (38 %), <b>ПХБ 107</b> (21 %),	36	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 88.8; C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 11.2,

			ПХБ 118 (25 %),		С11
			ПХБ 105 (13 %),		
			С3		
8.	2,4,5-трихлор-анилин	1,2,4-трихлор-бензол	ПХБ 149 (21 %),	36	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub> , 25.3;
			ПХБ 146 (21 %),		C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 66.3;
			ПХБ 153 (34 %),		C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 8.4,
			ПХБ 138 (22 %),		С12
			С4		

<sup>6</sup> конгенеры ПХБ в смесях указаны в порядке их элюирования со слабополярной колонки НР-5; жирным шрифтом указаны конгенеры, входящие в состав смеси «Совол» С13.

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



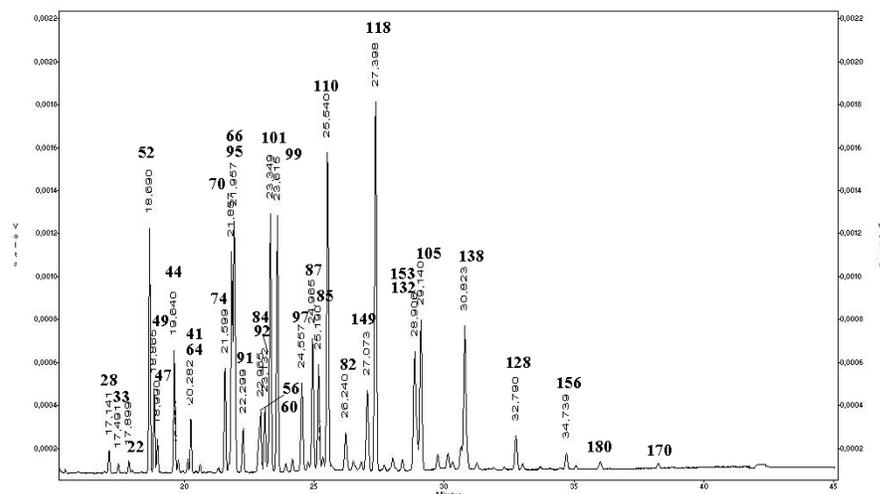
**Рис. 1.** Хроматограммы: конгенера ПХБ 70 **1** (а); смеси **C5** (1 – монометокси-, 2 – диметоксипроизводные) (б).

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

Характерной особенностью масс-спектров производных **C5-C12** является наличие интенсивных пиков молекулярных ионов. Полученная посредством ГХ-МС информация позволяет оценить количество атомов хлора и метоксигрупп, находящихся в структуре каждого продукта **C5-C12**, но не дает возможности указать их индексы.

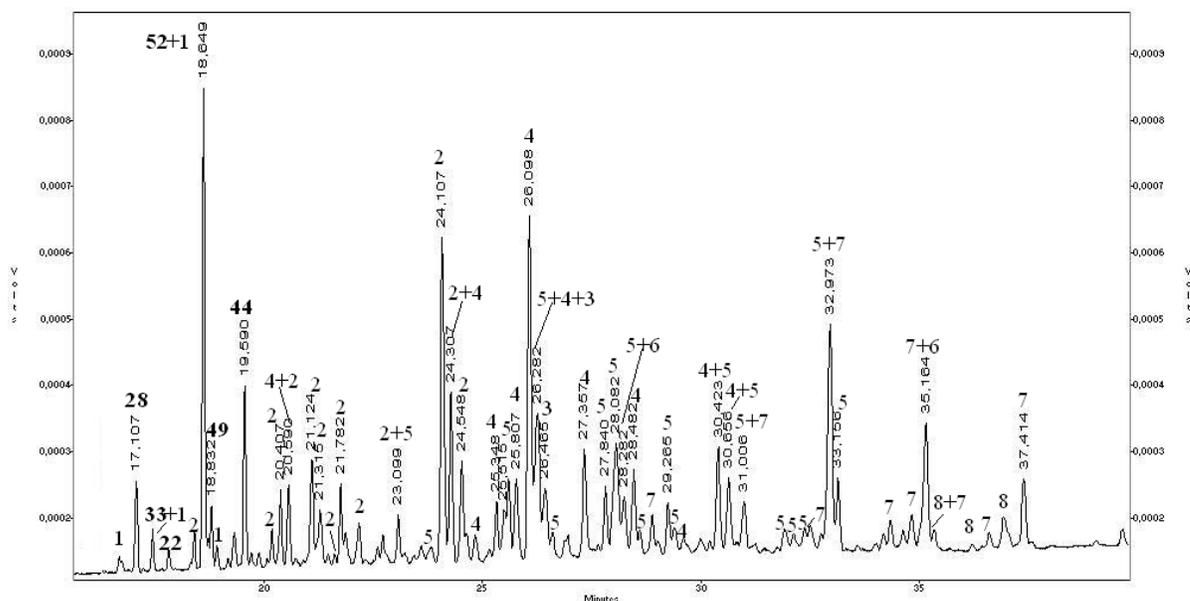
Основными продуктами реакций для соединений **1,2** и смесей **C1,C2** являются моно- и диметоксипроизводные (соединения **C5,C6,C9,C10** соответственно). Для индивидуального гексахлорбифенила **3** после взаимодействия с MeONa характерно образование моно-, ди- и триметоксипроизводных, а для гексахлорбифенила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

Взаимодействие коммерческой смеси «Совол» **C13** (Рис. 2) с MeONa в аналогичных условиях дает еще более сложную картину (Рис. 3), конверсия «Совола» **C13** составляет ~ 90 %. Данные о типах метоксипроизводных ПХБ и их количествах представлены в Таблице 3.



**Рис. 2.**  
Хроматограмма смеси  
ПХБ «Совол» **C13**.

(Жирным шрифтом  
указаны номера  
конгенов ПХБ  
согласно  
номенклатуре  
ИЮПАК.  
Идентификация  
конгенов проведена  
ранее сотрудниками  
ИОС УрО РАН).



**Рис. 3.** Хроматограмма продуктов реакции конгенов «Совола» **C13** с MeONa<sup>В</sup>: 1 – метоксидихлорбифенилы; 2 – метокситрихлорбифенилы; 3 – диметоксидихлорбифенилы; 4 – метокситетрахлорбифенилы; 5 – диметокситрихлорбифенилы; 6 – триметоксидихлорбифенилы; 7 – диметокситетрахлорбифенилы; 8 – триметокситрихлорбифенилы.

<sup>В</sup> двузачные арабские номера, обозначенные жирным шрифтом, указывают на непрореагировавшие конгены ПХБ.

Приведенные экспериментальные факты показывают, что низкохлорированные конгены ПХБ в реакции нуклеофильного замещения обладают более низкой реакционной способностью по сравнению с высокохлорированными, что подтверждается и квантово-химическими расчетами.

**Таблица 3.** Результаты взаимодействия конгенов смеси «Совол» С13 с MeONa.

Конгены смеси «Совол» (их число, содержание, %)	Число продуктов взаимодействия с MeONa (содержание, %)			Непрореагировавшие конгены
	монометокси-	диметокси-	триметокси-	
Трихлорбифенилы (3, ~ 1)	4 (5)	-	-	ПХБ 22, ПХБ 28, ПХБ 33
Тетрахлорбифенилы (11, ~ 20)	13 (21)	2 (4)	-	ПХБ 44, ПХБ 49, ПХБ 52
Пентахлорбифенилы (13, > 50)	12 (24)	19 (19)	2 (3)	-
Гексахлорбифенилы (6, ~ 20)	-	10 (10)	3 (5)	-
Гептахлорбифенилы <sup>Г</sup> (2, ~ 1)	-	-	-	-

<sup>Г</sup> метоксипроизводные гептахлорбифенилов (ПХБ 170 и ПХБ 180) в продуктах реакции не обнаружены.

Для установления причин неселективного протекания реакций с MeONa изучены величины зарядов на атомах углерода ( $q$ ) в молекулах ПХБ. Картина зарядового распределения реконструирована с использованием теории Бейдера «Atoms-in-Molecules» (AIM) и волновой функции, полученной методом RB3LYP/6-31G(d). Расчеты методом AIM проведены в программе AIMAll. Значения  $q$  в совокупности с величинами торсионных углов между бензольными циклами при вращении относительно простой С-С-связи ( $\phi$ ), имеющими отношение к стабильности молекулы в условиях реакции, также могут быть полезными для получения дополнительной информации о реакционной способности конгенов ПХБ.

Трихлорбифенилы. Трихлорированные конгены из состава «Совола» С13 имеют одинаковое распределение атомов хлора по ароматическим циклам. Согласно расчетам, атомы углерода, находящиеся в наиболее замещенном кольце и связанные с атомами хлора, являются наиболее положительно заряженными по сравнению с атомами углерода менее замещенного ароматического цикла. Вероятно, что монометоксипроизводные на основе ПХБ 22, ПХБ 28 и ПХБ 33 (см. Табл. 1, 3) образуются в результате атаки MeO<sup>-</sup> по наиболее замещенному циклу. Для ПХБ 22 значения  $q$  при С-2 и С-3 равны и составляют 0.067 эВ; для ПХБ 28 значения  $q$  при С-2 и С-4 рассчитаны как 0.054 эВ и 0.056 эВ соответственно. Близость значений  $q$  в одном и том же конгенере способствует отсутствию селективности в реакции нуклеофильного замещения и объясняет факт образования минимум четырех монометоксипроизводных из трех трихлорбифенилов. Рассчитанные величины  $\phi$  для трихлорбифенилов являются сравнительно низкими ( $\phi = 52.2 \div 58.4^\circ$ ), что свидетельствует о большей степени делокализации электронной плотности между двумя ароматическими кольцами. Это характеризует ПХБ 22, ПХБ 28 и ПХБ 33 как конгены с большей стабильностью и с низкой реакционной способностью, что и подтверждается экспериментально.

Тетрахлорбифенилы. Для несимметричных конгенов ПХБ 44 и ПХБ 49 (см. Табл. 1) характерно наличие более высоких значений  $q$  в кольцах, не совпадающих по строению, и

относительно больших величин  $\phi$  ( $\phi = 83.9^\circ$  и  $78.2^\circ$  для ПХБ 44 и ПХБ 49 соответственно). Самые высокие значения  $q$  в ПХБ 44 и ПХБ 49 наблюдаются на атомах углерода в положении 2- ( $q = 0.076$  эВ и  $0.064$  эВ для ПХБ 44 и ПХБ 49 соответственно). Очевидно, первичная атака  $\text{MeO}^-$  будет направлена именно по этому центру.

Симметричный конгенер **ПХБ 52** (2,5,2',5'-) обладает еще более низкими значениями  $q$  ( $q = 0.053$  эВ при С-2 и С-2';  $q = 0.046$  эВ при С-5 и С-5'), но высоким значением угла  $\phi$  ( $\phi = 87.3^\circ$ ). С одной стороны, наличие двух *орто*-атомов хлора приводит к нестабильности структуры ПХБ 52 и увеличению реакционной способности связей С-С1. С другой стороны, отсутствие в структуре ПХБ 52 *пара*-атомов хлора сказывается на трудности ухода атомов хлора в процессе нуклеофильного замещения, и ПХБ 52 в реакции с  $\text{MeONa}$  должен быть относительно неактивным, что и подтверждается экспериментом.

Противоположное поведение в реакции с  $\text{MeONa}$  показывает симметричный **ПХБ 47** (2,4,2',4'-), имеющий значение заряда на С-2 ( $q = 0.052$  эВ), соизмеримое с зарядом на том же атоме углерода для ПХБ 52, и меньшую, чем у ПХБ 52, величину  $\phi$  ( $\phi = 70.6^\circ$ ). Однако присутствие ПХБ 47 в продуктах реакции после взаимодействия «Совола» **С13** с  $\text{MeONa}$  не установлено. Очевидно, что наличие *пара*-атомов хлора в ПХБ 47 способствует исчерпывающей конверсии этого конгенера, что соответствует классическим выводам о благоприятном влиянии электроотрицательных *пара*-заместителей на протекание реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ядре.

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

Конгенеры **ПХБ 41**, **ПХБ 60**, **ПХБ 64** и **ПХБ 74** (см. Табл. 1) характеризуются наличием наибольшего значения  $q$  у атома углерода в трихлорированном цикле. Рассчитанные величины  $\phi$  для этих конгенеров показывают, что наиболее реакционноспособными являются ПХБ 41 ( $\phi = 88.0^\circ$ ) и ПХБ 64 ( $\phi = 88.6^\circ$ ). Для ПХБ 41 и ПХБ 60 наибольшим значением  $q$  обладает положение 3- ( $q = 0.098$  эВ и  $0.097$  эВ для ПХБ 41 и ПХБ 60 соответственно), для ПХБ 64 – положение 2- ( $q = 0.081$  эВ), а для ПХБ 74 – положение 4- ( $q = 0.079$  эВ). Без учета стерических факторов атака  $\text{MeO}^-$  должна осуществляться по этим центрам. Очевидно, что для ПХБ 41, ПХБ 60, ПХБ 64 и ПХБ 74 не исключается вероятность образования диметоксипроизводных.

Пентахлорбифенилы. Все пентахлорбифенилы группы I (см. Табл. 1) обладают сравнительно высокими значениями  $q$  при С-2 ( $q = 0.083 \div 0.085$  эВ) и  $\phi$  ( $\phi = 88.4 \div 91.9^\circ$ ).

Расчетные данные показывают, что конгенеры **ПХБ 84**, **ПХБ 91**, **ПХБ 95** и **ПХБ 110** являются высоко реакционноспособными, что совпадает с экспериментом (см. Табл. 2), согласно которому в аналогичных условиях смесь **С3**, в состав которой входит ПХБ 110, трансформируется в ди- (88.8 %) и триметоксипроизводные (11.2 %), не образуя монометокситетрахлорбифенилов.

Все конгенеры группы II (см. Табл. 1) обладают высокими значениями  $q$  при С-4 ( $q = 0.080 \div 0.085$  эВ). Величины  $\phi$  также высокие, но, в основном, ниже аналогичных параметров для конгенов группы I, что характеризует **ПХБ 97**, **ПХБ 99**, **ПХБ 101** и **ПХБ 118** как менее реакционноспособные, чем конгенеры группы I. Для всех конгенов группы II преимущественным первичным центром атаки нуклеофила является положение 4-; реакционноспособным является также положение 5-; конгенеры группы II могут трансформироваться как в монометокси-, так и в диметоксипроизводные.

Конгенеры группы III (**ПХБ 82**, **ПХБ 85**, **ПХБ 87** и **ПХБ 105**, см. Табл. 1) среди пентахлорбифенилов обладают самыми высокими значениями  $q$ , находящимися в положении С-3 ( $q = 0.098 \div 0.099$  эВ). При этом атом хлора в положении 3- соседствует с *орто*- и *пара*-атомами хлора, а атомы углерода, связанные с ними, также имеют высокие значения  $q$ : при С-2 ( $q = 0.076 \div 0.084$  эВ) они выше, чем при С-4 ( $q = 0.076 \div 0.077$  эВ). Рассчитанные величины  $\phi$  схожи с аналогичным параметром конгенов группы I. Для конгенов группы III можно заключить следующее: преимущественный центр атаки нуклеофила без учета стерических факторов – положение 3-; реакционноспособными являются также положения 2- и 4-.

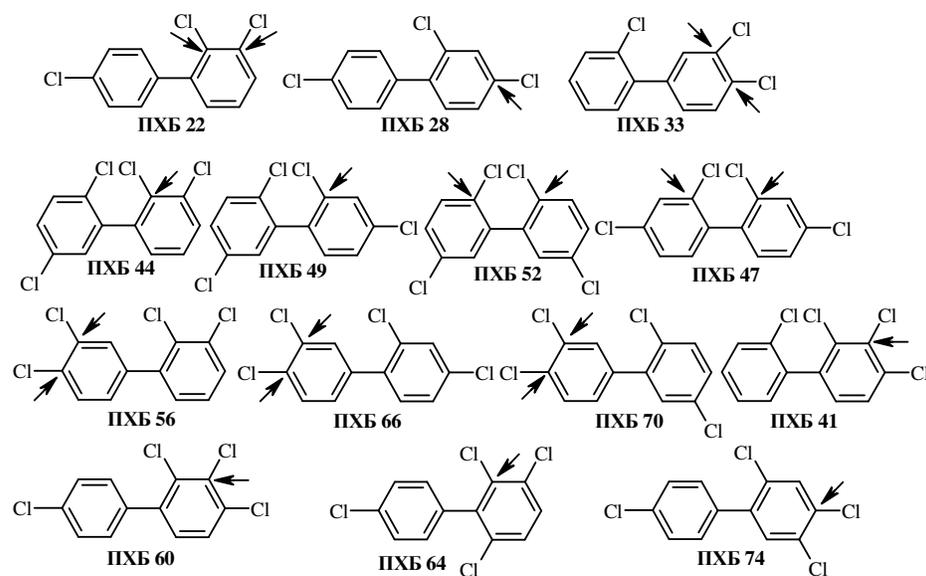
**ПХБ 92** (см. Табл. 1) является высоко реакционноспособным субстратом ( $\phi = 84.6^\circ$ ). Рассчитанные значения  $q$  для ПХБ 92 высокие, при С-2 и С-3 они совпадают ( $q = 0.081$  эВ).

Гексахлорбифенилы. Гексахлорированные конгенеры смеси «Совол» **С13** имеют значения  $q$  ( $q = 0.099 \div 0.101$  эВ), сравнимые с аналогичными параметрами для пентахлорбифенилов группы III, и высокие величины  $\phi$  ( $\phi = 83.2 \div 91.1^\circ$ ), что позволяет охарактеризовать **ПХБ 128**, **ПХБ 132**, **ПХБ 138**, **ПХБ 149** и **ПХБ 153** (см. Табл. 1) как высоко реакционноспособные субстраты. Распределение атомов хлора в указанных гексахлорбифенилах является одинаковым: по три атома хлора в каждом ароматическом кольце. Однако в группе V имеется один конгенер, обладающий иным строением: в **ПХБ 156** (2,3,4,5,3',4'-) четыре атома хлора находятся в одном кольце, а два – в другом, что отражается на значениях дескрипторов. ПХБ 156 обладает наибольшими значениями  $q$  в положениях 3- ( $q = 0.105$  эВ) и 4- ( $q = 0.106$  эВ) и наименьшим среди гексахлорбифенилов значением  $\phi$  ( $\phi = 59.0^\circ$ ). Согласно экспериментальным данным (см. Табл. 2), ПХБ 156 **3** в реакции с MeONa преимущественно образует монометоксипроизводные (62.9 %), которые не обнаружены после анализа продуктов взаимодействия «Совола» **С13** с MeONa. Изомер ПХБ 156 - ПХБ 163 (2,3,5,6,3',4'-) **4** во взаимодействии с MeONa монометоксипроизводных не образует. Возможно, что в случае ПХБ 156 и ПХБ 163 решающую роль играет стерический фактор, способствующий преимущественному образованию монометоксипроизводных из ПХБ 156, которые не определяются на хроматограмме после взаимодействия «Совола» **С13** с MeONa по причине соэлюирования с другими метоксипроизводными.

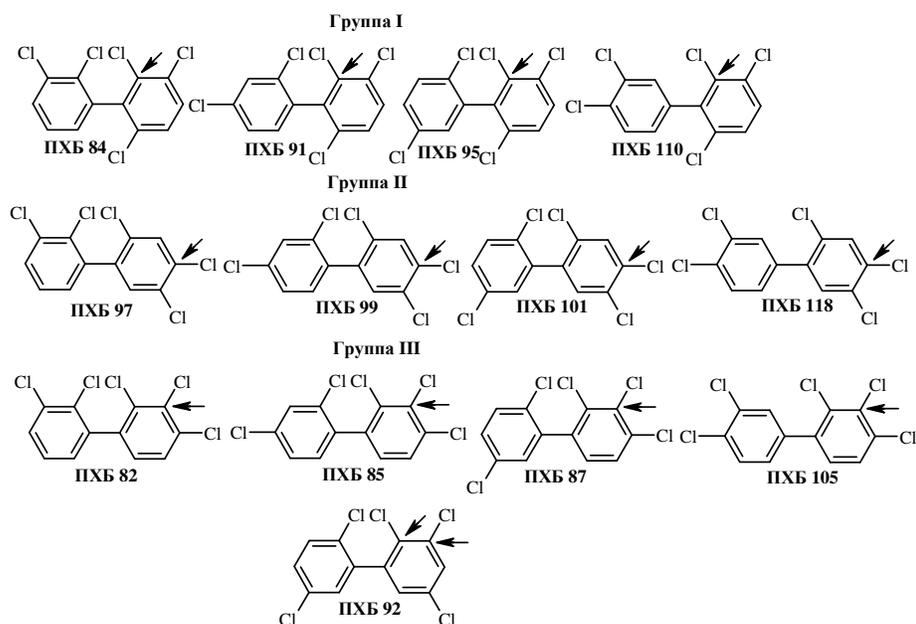
Таким образом, анализ значений параметров  $\rho$  и  $\phi$  позволяет установить дополнительные особенности реакционной способности конгенов ПХБ и оценить возможные направления первичной атаки нуклеофила.

Экспериментально наблюдаемая предпочтительность нуклеофильной атаки по более замещенным ароматическим циклам конгенов ПХБ объясняется возрастанием заряда на атоме углерода связи С-Сl, а значит, и его электрофильности при переходе от низко- к высокохлорированным конгенерам. Близость зарядов на хлорзамещенных атомах углерода конгенера, а следовательно, и равные вероятности нескольких направлений нуклеофильной атаки в ароматическое ядро, объясняют отсутствие селективности в реакциях по механизму  $S_N$  с участием ПХБ. Низкая реакционная способность три- и некоторых тетрахлорбифенилов вполне объяснима отсутствием достаточной жесткости системы как кислоты, и сравнительно более низкими зарядами на углеродных центрах нуклеофильной атаки. При этом значения торсионных углов ( $\phi$ ) не имеют решающего значения при определении реакционной способности конгенов ПХБ.

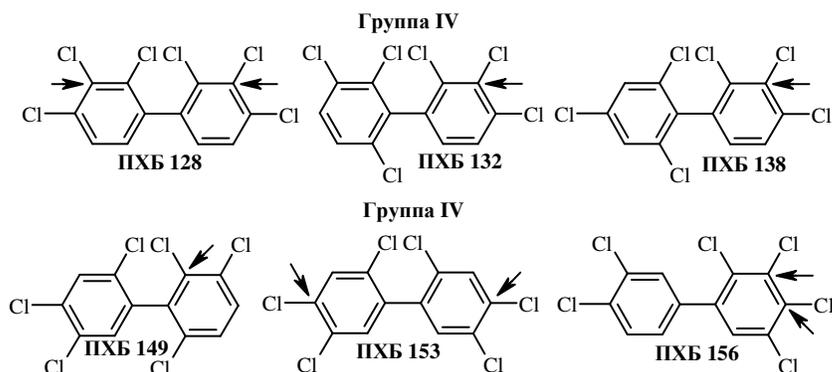
На Рисунках 4-6 указаны преимущественные направления нуклеофильной атаки для три-, тетра-, пента- и гексахлорированных конгенов ПХБ смеси «Совол» С13, основанные только на величинах  $\rho$ . Прогнозирование и установление результатов взаимодействий ПХБ с другими нуклеофилами требует индивидуального подхода в каждом отдельном случае, поскольку жесткость нуклеофильных реагентов по сравнению с рассмотренным MeONa изменяется.



**Рис. 4.** Вероятные направления первичной атаки нуклеофилов для три- и тетрахлорированных конгенов ПХБ из смеси «Совол» С13.



**Рис. 5.** Вероятные направления первичной атаки нуклеофилов для пентахлорированных конгенов ПХБ из смеси «Совол» С13.



**Рис. 6.** Вероятные направления первичной атаки нуклеофилов для гексахлорированных конгенов ПХБ из смеси «Совол» С13.

### 2.3. Термодинамическое моделирование взаимодействия конгенов полихлорбифенилов с метоксидом натрия

Описанные выше квантово-химические расчеты позволяют установить лишь вероятностный центр для первичной атаки нуклеофила. Другой возможный вариант прогноза преимущественного образования определенного типа продуктов в реакциях нуклеофильного замещения с участием конгенов ПХБ – это термодинамическое моделирование (ТДМ). Для выполнения ТДМ реакции конгенов ПХБ с MeONa необходимы следующие термохимические свойства метоксипроизводных ПХБ: стандартная энтальпия образования ( $\Delta H^{\circ}_{298}$ ), приращение энтальпии от 0 до 298 К ( $H^{\circ}_{298} - H^{\circ}_0$ ), стандартная теплоемкость ( $C_p^{\circ}_{298}$ ) и ее зависимость от температуры ( $C_p(T)$ ), энтропия ( $S^{\circ}_{298}$ ) и т.д. Эти данные в литературе практически отсутствуют.

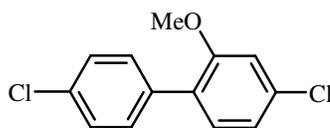
Стандартная энтальпия образования, энтропия и теплоемкость газообразных метоксипроизводных ПХБ рассчитаны нами с помощью программного комплекса HSC Chemistry (ChemBioDrawUltra 12.0) и по методу Бенсона. В качестве конкретных

метоксипроизводных выбраны соединения, образованные гипотетически из тех конгенов ПХБ, которые реально присутствуют в продукте «Совол» С13. Из каждой группы конгенов (от три- до гептахлорированных) отобрано по одному соединению с учетом строения: положения 4- и 4'- в молекуле любого из выбранных конгенов замещены атомами хлора, поскольку эти конгены обладают высокой реакционной способностью в процессах нуклеофильного замещения. Очередность замещения атомов хлора в конгенерах ПХБ на метоксигруппы не учитывалась. Для расчетов использованы: ПХБ 28 и его моно-, ди- и триметоксипроизводные; ПХБ 47 и его метоксипроизводные (от моно- до тетра-); ПХБ 118 и его метоксипроизводные (от моно- до пента-); ПХБ 153 и его метоксипроизводные (от моно- до гекса-); ПХБ 180 и его метоксипроизводные (от моно- до гептаметоксипроизводных).

В Таблице 4 представлен пример разделения одного из метоксипроизводных ПХБ на группы по методу групповых составляющих. В Таблице 5 представлен расчет количества групп для определения групповых составляющих на основании структурных формул метоксипроизводных ПХБ. Значения термодинамических характеристик для групп определены с использованием справочных и литературных данных и представлены в Таблице 6.

Зная состав и количество групп, входящих в молекулу органического соединения (Табл. 5), а также энергетический вклад каждой группы (Табл. 6), можно рассчитать термодинамические свойства исследуемых метоксипроизводных ПХБ обычным суммированием. Согласно методу Бенсона необходимо также учесть поправки на положения атомов хлора в структуре бифенила (Табл. 6), которые препятствуют вращению бензольных колец вокруг простой С-С связи. В большей степени такое влияние оказывают *орто*-атомы хлора, в меньшей степени – *мета*-атомы хлора. При нахождении атомов хлора в *пара*-положениях бифенильной структуры препятствия для вращения не учитываются.

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



№ № п./п.	Группа <sup>д</sup>	Количество групп в молекуле
1.	C <sub>в</sub> -H	7
2.	C <sub>в</sub> -C <sub>в</sub>	2
3.	C <sub>в</sub> -Cl	2
4.	C-O-H <sub>3</sub>	1
5.	O-(C <sub>в</sub> ) <sub>2</sub>	1
6.	C-(O)-(C <sub>в</sub> )-(C <sub>в</sub> )	1

<sup>д</sup> символ C<sub>в</sub> является общепринятым обозначением атома углерода в ароматическом кольце.

Термодинамическое моделирование выполнено совместно с сотрудниками ИМЕТ УрО РАН.

**Таблица 5.** Количество групп, составляющих метоксипроизводные ПХБ.

Количество групп					
C <sub>в</sub> -H	C <sub>в</sub> -C <sub>в</sub>	C <sub>в</sub> -Cl	O-C-H <sub>3</sub>	O-(C <sub>в</sub> ) <sub>2</sub>	C-(O)-(C <sub>в</sub> )-(C <sub>в</sub> )
10 - (x+y) <sup>c</sup>	2	x	y	y	y

<sup>c</sup> x и y – количество атомов хлора и метоксигрупп в молекуле соединения соответственно.

**Таблица 6.** Значения групповых составляющих стандартных термодинамических характеристик для газообразных метоксипроизводных ПХБ (по методу Бенсона).

Группа	Газообразное состояние		
	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль•К)	$C_{p, 298}^{\circ}$ , Дж/(моль•К)
C <sub>в</sub> -H	13.81 [1] 13.82 [2]	48.31 [1] 48.27 [2]	13.61 [1] 13.56 [2]
C <sub>в</sub> -C <sub>в</sub>	21.66 [1] 20.77 [2]	-36.57 [1] -36.18 [2]	13.12 [1] 13.94 [2]
C <sub>в</sub> -Cl	-17.03 [1] -15.91 [2]	77.08 [1] 79.13 [2]	29.33 [1] 30.98 [2]
C <sub>в</sub> -(O)-(H) <sub>3</sub>	-42.28 [1]	127.33 [1]	25.92 [1]
O-(C <sub>в</sub> ) <sub>2</sub>	-88.34 [1]	-	4.56 [1]
C-(O)-(C <sub>в</sub> )-(C)-H	-22.47 [1]	-	21.52 [1]
Поправка на <i>орто</i> -положение атомов хлора	9.50 [1] 9.21 [2]	0	30.80 [1] 2.094 [2]
Поправка на <i>мета</i> -положение атомов хлора	-5.00 [1]	0	0

[1] Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие. Л.: Химия, 1982. 592 с.; [2] Domalski E.S., Hearing E.D. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1993. Vol. 22. P. 805.

Анализ Таблицы 6 показывает, что значения нескольких групповых составляющих для стандартной энтропии отсутствуют, поэтому с помощью метода групповых составляющих можно рассчитать только стандартную энтальпию образования и теплоемкость, а стандартная энтропия может быть рассчитана с помощью уравнения (6):

$$\Delta S_{298}^{\circ} = (\Delta H_{298}^{\circ} - \Delta G_{298}^{\circ}) / 298.15 \quad (6)$$

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

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

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

Способы расчета, примененные в данной работе, показывают хорошую сходимость значений  $\Delta H_{298}^{\circ}$  и  $C_{p, 298}^{\circ}$ . Для ТДМ использованы их средние значения.

С помощью метода групповых составляющих Бенсона также рассчитана температурная зависимость теплоемкости для газообразных метоксипроизводных ПХБ.

Полученные данные обработаны полиномом (уравнение (9)):

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

Расчет величины приращения энтальпии от 0 до 298 К проведен с помощью уравнения (10):

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

Рассчитанные значения всех выше перечисленных термодинамических свойств метоксипроизводных ПХБ в газообразном состоянии представлены в Таблице 7. Анализ ее данных показывает, что  $\Delta H^{\circ}_{298}$  всех полиметоксипроизводных ПХБ являются отрицательными величинами: процессы образования соединений – экзотермические реакции. Вероятно, при постоянном давлении и температуре принципиальная возможность образования существует лишь для тех метоксипроизводных, которые имеют отрицательное изменение энергии Гиббса ( $\Delta G^{\circ}_{298} < 0$ ).

Основываясь на расчетных данных и пользуясь программным комплексом HSC 6.1, проведено ТДМ взаимодействия смеси «Совол» **C13** (0.025 моль) с MeONa (0.100, 0.120 и 0.150 моль) в среде ДМСО (25 мл). Моделирование взаимодействия выполнено в интервале температур от 0 до 170 °С при общем давлении 1 атм. При ТДМ учтено образование NaCl, а также CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и HCl (продуктов разложения конгенов ПХБ).

На основании полученных данных установлено:

- при мольном соотношении **C13** : MeONa = 0.025 : 0.100 основными продуктами реакции являются соединения исчерпывающего метоксилирования: 4-4 (1.98 мольн. %), 5-5 (5.43 мольн. %), 6-6 (13.40 мольн. %), 7-7 (40.90 мольн. %) и непрореагировавшие трихлорбифенилы (37.60 мольн. %);
- при мольном соотношении **C13** : MeONa = 0.025 : 0.120 результат тот же самый с небольшими изменениями в цифрах: доли продуктов 4-4, 5-5 и 6-6 увеличиваются, доли производных 7-7 и трихлорбифенилов уменьшаются;
- при мольном соотношении **C13** : MeONa = 0.025 : 0.150 основными продуктами реакции являются 3-3 (16.60 мольн. %), 4-4 (18.50 мольн. %), 5-5 (20.30 мольн. %), 6-6 (20.10 мольн. %) и 7-7 (24.50 мольн. %). Исходные конгены не зарегистрированы.

Фактически данные ТДМ указывают на то, что полностью метоксилированные бифенилы являются термодинамически контролируемые продукты при соотношении **C13** : MeONa = 0.025 : 0.150. Однако при проведении взаимодействия смеси «Совол» **C13** (0.025 моль) с MeONa (0.150 моль) при 170 °С ни одного полностью метоксилированного бифенила не зарегистрировано. Следовательно, для образования продуктов исчерпывающего метоксилирования требуются более жесткие условия. Однако повысить температуру и давление в процессе взаимодействия смеси «Совол» **C13** с MeONa не представляется возможным по причине высокой вероятности образования токсичных ПХДД и ПХДФ.

**Таблица 7.** Термохимические свойства газообразных метоксипроизводных ПХБ.

Усл. обозн. соед. <sup>ж</sup>	$\Delta H^{\circ}_{298}$ , кДж / моль	$\Delta G^{\circ}_{298}$ , кДж / моль	$S^{\circ}_{298}$ , Дж / моль·К	$H^{\circ}_{298}-H^{\circ}_{0}$ , кДж / моль	$T_{кип}$ , К	$C_p = a + b \cdot 10^{-3} T + d \cdot 10^{-6} T^2 + c \cdot 10^5 T^{-2}$ Дж/(моль·К)				$Ср^{\circ}_{298}$ Дж / моль·К
						a	b	c	d	
3-1	-41.8	125.7	594.4	35.3	662	103.6	688.5	-43.6	-284.8	234.2
3-2	-178.4	41.0	933.9	38.4	670	95.8	820.8	-49.4	-331.8	257.0
3-3	-314.9	-43.7	1273.5	41.6	678	87.7	952.6	-55.4	-378.4	279.8
4-1	-70.8	104.1	685.8	37.9	705	128.6	670.5	-45.7	-283.3	250.5
4-2	-207.4	19.4	1025.3	41.0	712	120.6	802.8	-51.6	-330.3	273.3
4-3	-344.0	-65.2	1364.7	44.2	720	112.8	934.6	-57.5	-376.9	296.2
4-4	-480.6	-149.9	1704.2	47.3	728	104.9	1066.3	-63.4	-423.5	318.9
5-1	-99.9	82.5	777.2	40.5	747	153.6	652.5	-47.9	-281.9	266.8
5-2	-304.6	-2.1	1116.5	43.6	755	145.6	784.8	-53.7	-328.9	301.9
5-3	-305.0	-86.8	1456.1	46.8	763	137.0	916.6	-59.6	-375.5	300.1
5-4	-509.6	-171.4	1795.6	49.9	771	129.9	1048.3	-65.6	-422.1	335.3
5-5	-646.2	-256.1	2135.1	53.0	778	122.1	1180.1	-71.5	-468.7	358.1
6-1	-128.9	60.9	868.5	43.1	789	178.7	634.5	-50.0	-280.4	283.2
6-2	-265.5	-23.7	1208.0	46.2	797	170.6	766.8	-55.9	-327.4	305.9
6-3	-402.1	-108.3	1547.5	49.4	805	162.8	898.6	-61.8	-373.9	328.8
6-4	-538.7	-192.9	1886.9	52.5	813	154.9	1030.3	-67.7	-420.6	351.6
6-5	-675.3	-277.6	2226.5	55.6	821	147.1	1162.1	-73.6	-467.2	374.5
6-6	-811.5	-362.3	2566.6	58.8	829	139.1	1294.4	-79.5	-514.2	397.3
7-1	-150.8	12.6	1064.2	45.7	820	203.7	616.5	-52.1	-278.9	280.9
7-2	-301.0	-93.7	1448.9	48.8	870	195.6	748.8	-58.0	-325.9	311.3
7-3	-431.1	-129.9	1638.9	51.9	848	187.8	880.6	-63.9	-372.5	345.1
7-4	-567.7	-214.5	1978.4	55.1	855	179.9	1012.3	-69.9	-419.1	367.9
7-5	-704.3	-299.2	2317.8	58.2	863	172.2	1144.1	-75.8	-465.7	390.8
7-6	-840.9	-383.8	2657.3	61.4	871	164.1	1276.4	-81.7	-512.7	413.6
7-7	-977.5	-468.5	2996.8	64.5	879	156.3	1408.2	-87.6	-559.3	436.4
MeONa	-366.2	-	110.6	9.9	673	42.8	67.1	-0.5	41.9	66.1
DMCO	-151.3	-	306.3	13.2	462	51.9	179.6	-9.0	-61.5	88.6

<sup>ж</sup> первая цифра обозначает количество атомов хлора в исходном конгенере, вторая цифра обозначает количество метоксигрупп в соединении, полученном после взаимодействия конгенера с MeONa (например, обозначение 3-1 – это монометоксипроизводное, полученное из трихлорбифенила).

Таким образом, для объяснения реакционной способности смеси «Совол» С13 во взаимодействии с MeONa квантово-химические расчеты являются более корректными по сравнению с термодинамическими.

#### **2.4. Взаимодействия конгенов полихлорбифенилов с полиэтаноламинами в присутствии щелочи**

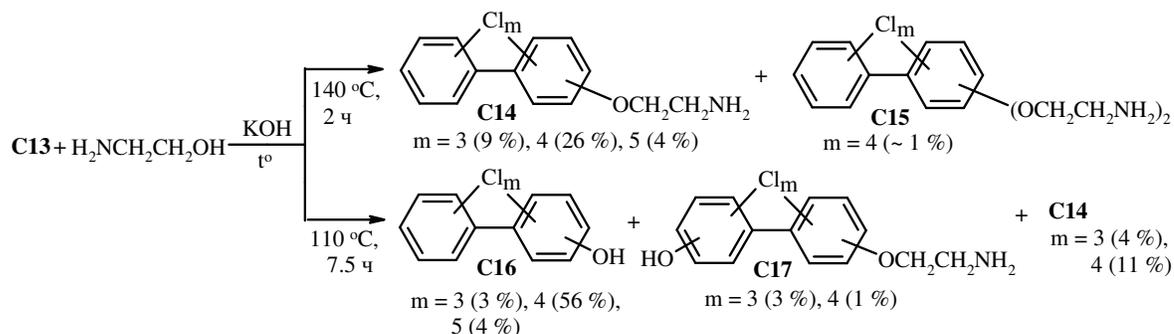
Проблемы поиска и установления критериев оценки реакционной способности конгенов ПХБ требуют индивидуального подхода при переходе к другим типам нуклеофилов.

Зависимость результатов взаимодействий конгенов ПХБ с нуклеофилами от силы основания и условий процесса продемонстрирована на примере реакций с полиэтаноламинами.

#### 2.4.1. Реакция ПХБ с 2-аминоэтанолом

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

Схема 2. Результаты взаимодействия конгенов ПХБ **C13** с 2-аминоэтанолом.



По данным ГХ-МС в обоих случаях через 2 ч после начала реакции результирующими продуктами являются, в основном, (2-аминоэтокси)полихлорбифенилы **C14**. Увеличение времени взаимодействия при 110 °С приводит к относительному снижению количества соединений **C14** и к появлению в реакционной массе гидроксипроизводных **C16** и производных смешанного типа **C17**, суммарные количества которых в конце процесса составляют 63 и 4 % соответственно.

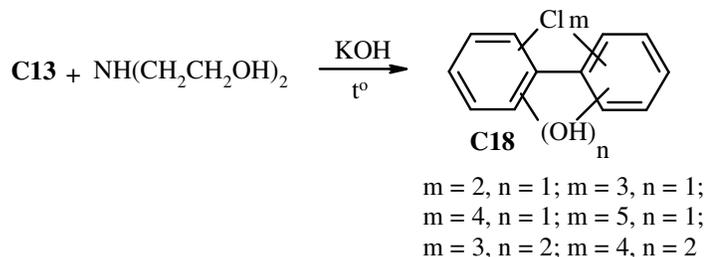
На основании этих результатов можно заключить, что во взаимодействии смеси ПХБ «Совол» **C13** с 2-АЭ кинетически контролируемые продуктами являются производные **C14**. В условиях дальнейшего протекания процесса часть соединений **C14** трансформируется в термодинамически более устойчивые гидроксипроизводные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

#### 2.4.2. Реакции ПХБ с ди- и триэтаноламином

Сила оснований в ряду 2-АЭ, диэтанолламин (ДЭА), триэтанолламин (ТЭА) уменьшается, и результаты взаимодействий конгенов ПХБ с ДЭА и ТЭА в условиях, аналогичных представленным на Схеме 2, изменяются.

Независимо от температуры и времени процесса реакция соединений **C13** с избытками ДЭА и КОН приводит к образованию только моно- и дигидроксипроизводных **C18** (Схема 3). При 130 °С, 14 ч и соотношении **C13** : КОН = 1 : 3 конверсия составляет 15 %; при 130 °С, 7 ч и соотношении **C13** : КОН = 1 : 6 – 88 %; при 150 °С, 7 ч и соотношении **C13** : КОН = 1 : 3 – 90 %. Во всех случаях не вступают во взаимодействие с ДЭА некоторые три- и тетрахлорбифенилы (ПХБ 28, ПХБ 33, ПХБ 52, ПХБ 49, ПХБ 47, ПХБ 44, ПХБ 41, ПХБ 64). В каждом отдельном случае указанный перечень дополняется другими конгенерами ПХБ из смеси **C13**.

**Схема 3.** Результаты взаимодействия конгенов ПХБ **C13** с диэтаноламином.



После взаимодействия ТЭА с соединениями **C13** из реакционной смеси выделены гидроксипроизводные, аналогичные **C18**. Конверсия при 150 °С, 7 ч и соотношении **C13** : КОН = 1 : 3 составляет 71 %; через 13.5 ч при тех же температуре и соотношении реагентов – 89 %. Не вступают во взаимодействие некоторые трихлорбифенилы (ПХБ 28, ПХБ 33), тетрахлорбифенилы (ПХБ 52, ПХБ 49, ПХБ 47, ПХБ 44, ПХБ 41, ПХБ 64, ПХБ 70) и пентахлорбифенилы (ПХБ 91, ПХБ 66, ПХБ 95).

Фактически в реакциях соединений **C13** с ДЭА и ТЭА в одинаковых условиях (150 °С, 7 ч, соотношение **C13** : КОН = 1 : 3) выход продуктов **C18** составляет 90 и 71 % соответственно, что говорит о синергетическом действии системы [полиэтанолламин + щелочь] на процесс нуклеофильного замещения атомов хлора в конгенерах ПХБ **C13** на гидроксигруппы. Основность ДЭА выше, чем основность ТЭА, а в сочетании со щелочью система [ДЭА + КОН] обладает большими нуклеофильными свойствами, чем система с ТЭА.

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

Синтез гидрофильных гидроксипроизводных ПХБ в открытой системе целесообразно проводить в неводных средах при температурах выше 100 °С. Для подтверждения выполнено ТДМ реакции гидролиза соединений **C13** в среде ДМСО-Н<sub>2</sub>О в присутствии КОН (95 °С, 1 атм) по алгоритму, представленному в разделе 2.3. Установлено, что ΔН<sup>0</sup><sub>298</sub> всех полигидроксипроизводных ПХБ являются отрицательными величинами. Отрицательное изменение энергии Гиббса (ΔG<sup>0</sup><sub>298</sub> < 0) имеют почти все гидроксипроизводные, начиная с

дигидроксипроизводных. В результате ТДМ показано, что при мольном соотношении **C13** : KOH = 1 : 5 образуются только продукты исчерпывающего замещения атомов хлора на гидроксигруппы для всех типов конгенов, что не подтверждается экспериментально.

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

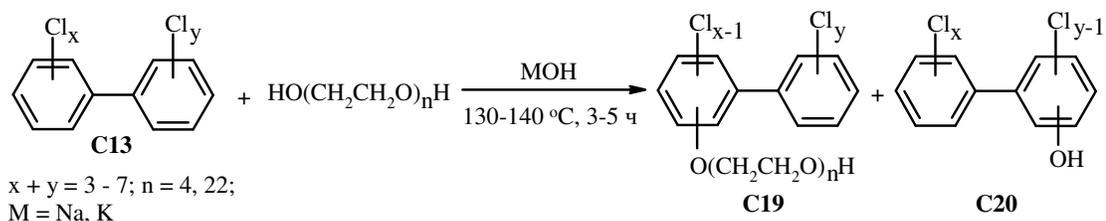
### 2.5.1. Реакция ПХБ с полиэтиленгликолями

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

Предпринятые нами попытки вовлечения конгенов ПХБ во взаимодействия с этиленгликолем (ЭГ) и диэтиленгликолем (ДЭГ) в присутствии избытка щелочи (120-130 °С, 3-6 ч) оказались безрезультатными. Вероятной причиной этого является образование *in situ* моноэтиленгликолятов щелочных металлов, прочно связанных молекулой ЭГ (или ДЭГ) и устойчивых до 150 °С, а при более высоких температурах - претерпевающих обугливание.

На примере высших ПЭГ в работе исследовано взаимодействие соединений **C13** с избытками ПЭГ-4 (M = 200 а.е.м.) и ПЭГ-22 (M = 1000 а.е.м.) в присутствии щелочи (Схема 4). Применение ПЭГ в качестве реагента и растворителя предполагает облегчение нуклеофильного замещения атомов хлора на алкоксигруппы за счет катализирующего действия ПЭГ, действующих как открытоцепный аналог краун-эфиров.

Схема 4. Взаимодействие конгенов ПХБ **C13** с высшими ПЭГ.



Конверсия соединений **C13** в реакции с ПЭГ-4 составляет ~ 70 %, с ПЭГ-22 – ~ 90 %. Основными продуктами взаимодействия в обоих случаях являются (полиэтиленгликолюкси)полихлорбифенилы **C19** и гидроксиполихлорбифенилы **C20**.

Гексахлорбифенилы смеси **C13** во взаимодействии с ПЭГ-4 дают только продукты **C20**, пентахлорбифенилы – соединения **C19** и **C20**, а тетрахлорбифенилы – только продукты **C19**. Соотношение продуктов **C19** : **C20** равно 3 : 2. Производные три- и гептахлорбифенилов смеси **C13** на хроматограммах не зарегистрированы. Не реагируют с ПЭГ-4 тетрахлорированные конгены смеси **C13** - ПХБ 52, ПХБ 49, ПХБ 47, ПХБ 44, ПХБ 66 и пентахлорсодержащий конгенер - ПХБ 95.

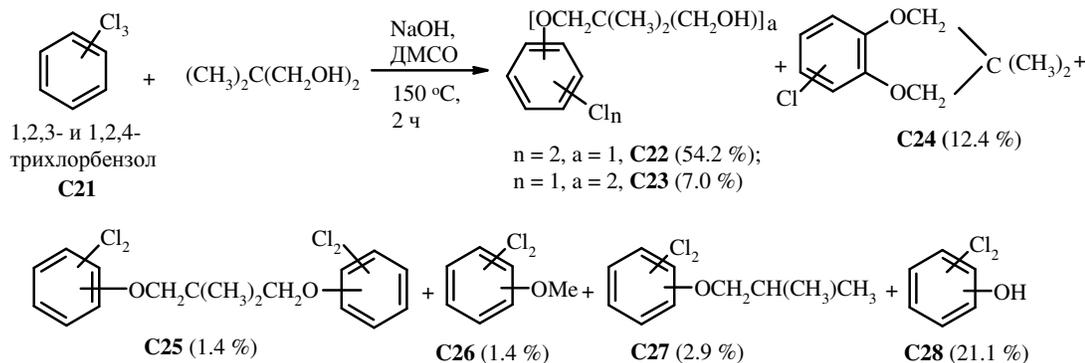
Производные **C19**, синтезированные из конгенов **C13** и ПЭГ-22, на хроматограммах не регистрируются из-за большого молекулярного веса и низкой летучести. Зарегистрированными являются тетра- и пентахлорбифенилолы **C20** и непрореагировавшие тетрахлорированные конгенеры смеси **C13** - ПХБ-52, ПХБ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

Увеличение длины цепи ПЭГ способствует снижению его жесткости как основания, но каталитические свойства ПЭГ-22 выше, чем в случае ПЭГ-4. Преобладание каталитического влияния ПЭГ-22 над его основными свойствами приводит к большей конверсии соединений **C13**, чем в случае ПЭГ-4. Отметим, что в реакциях смеси ПХБ **C13** с ПЭГ в присутствии щелочи конкурирующим процессом является также образование гидроксипроизводных.

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

Двухатомный спирт неопентилгликоль (НПГ) относится к структурам, содержащим в  $\beta$ -положении четвертичный углеродный атом. Предварительно проведен холостой опыт с участием НПГ и NaOH в среде ДМСО (150 °С, 2 ч), и установлено, что в условиях реакции протекает диспропорционирование НПГ с образованием MeOH, *изо*-BuOH и 2-метил-1,3-бутадиена. Для облегчения идентификации новых производных ПХБ выполнено модельное взаимодействие смеси 1,2,3- и 1,2,4-трихлорбензола **C21** (компоненты технической смеси ПХБ «Совтол-10») с НПГ (Схема 5).

**Схема 5.** Взаимодействие смеси 1,2,3- и 1,2,4-трихлорбензола **C21** с неопентилгликолем.



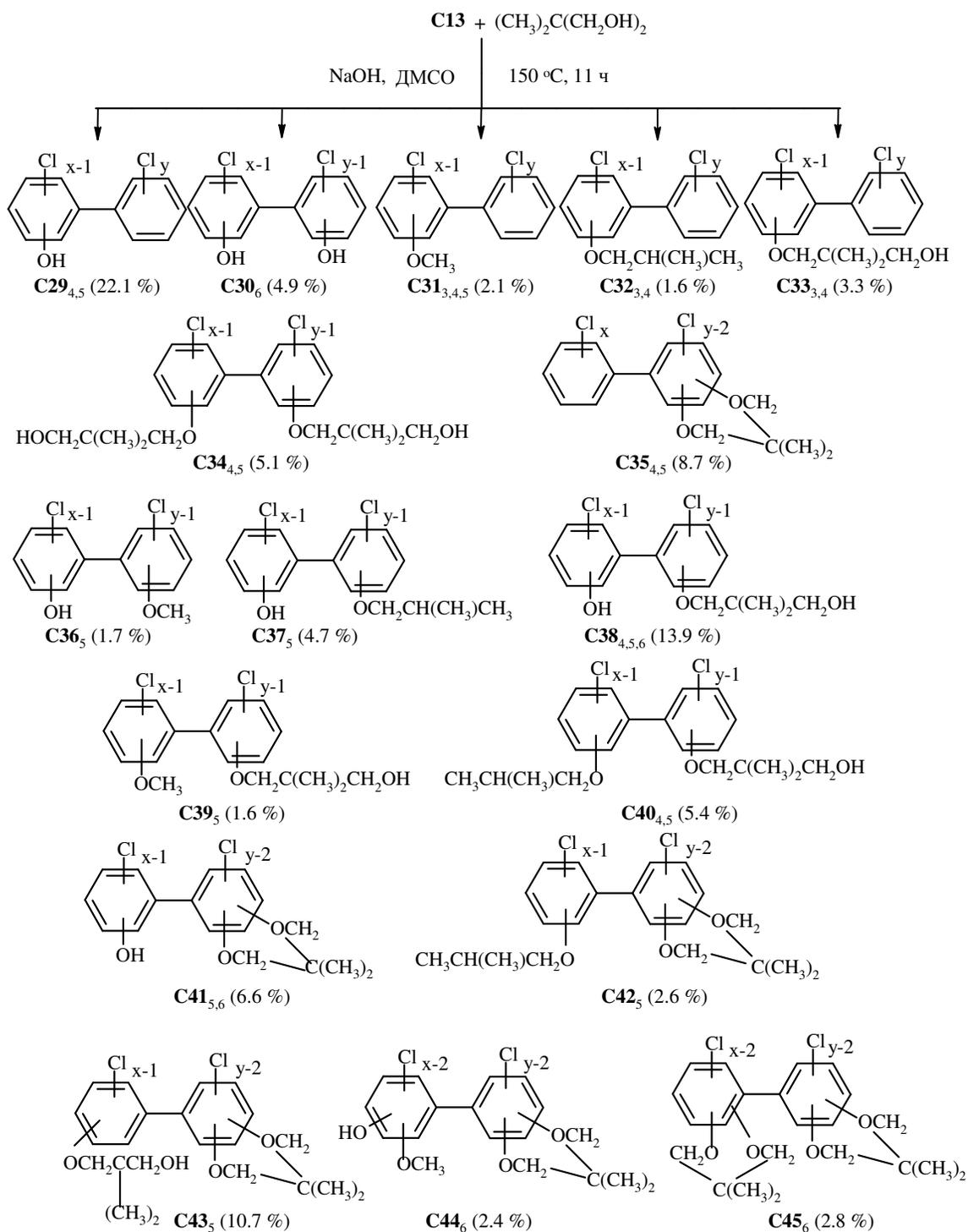
Конверсия трихлорбензолов **C21** составила 100 %. Основными продуктами взаимодействия являются (неопентилгликолюкси)производные **C22, C23**, а гидроксипроизводные **C28** по количеству занимают второе место.

Взаимодействие соединений **C13** избытком НПГ в присутствии NaOH представлено на Схеме 6. Оптимальные параметры реакции определены методом анализа проб, отобранных из реакционной массы через каждые 30 мин. Конверсия соединений **C13** составила 100 %, что является одним из первых примеров исчерпывающей трансформации техногенной смеси «Совол» **C13** под действием спирта в щелочных условиях. Производные гептахлорбифенилов в продуктах реакции не зарегистрированы.

Трихлорбифенилы смеси **C13** в реакции с НПГ в присутствии NaOH дают только монопроизводные **C31-C33**, в том числе на основе продуктов диспропорционирования НПГ. Тетрахлорбифенилы смеси **C13** претерпевают как моно- (**C29, C31-C33**), так и дизамещение

(C34,C35,C38,C40). Пентахлорбифенилы в условиях реакции трансформируются в продукты моно- (C29,C31), ди- (C34-C40) и тризамещения (C41-43), существенно снижая количество атомов хлора в исходной смеси C13. Гексахлорбифенилы подвергаются более глубокому замещению и образуют продукты ди- (C38), три- (C41) и тетразамещения (C44,C45).

Схема 6. Взаимодействие конгенов ПХБ смеси «Совол» C13 с неопентилгликолем<sup>3,4</sup>.



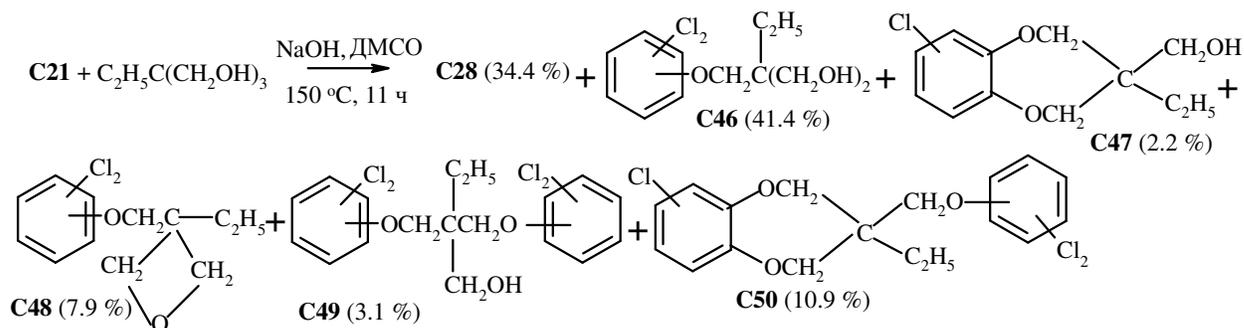
<sup>3</sup> x + y = 3 - 6; <sup>4</sup>цифры, находящиеся в нижнем регистре номера соединения, обозначают количества атомов хлора в конгенерах ПХБ, из которых образовался данный продукт.

Отметим, что суммарное количество гидроксипроизводных (**C29,C30**), в том числе смешанного типа (**C36-C38,C41,C44**), составляет 56.3 %.

### 2.5.3. Реакция ПХБ с триметилпропаном

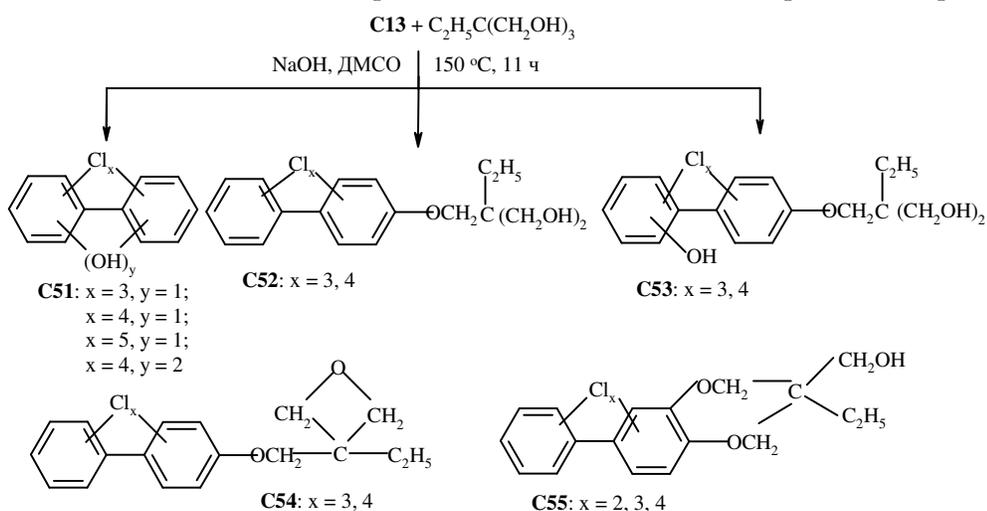
Трехатомный спирт триметилпропан (ТМП), как и НПГ, содержит в  $\beta$ -положении четвертичный атом углерода. Предварительно проведено модельное взаимодействие смеси трихлорбензолов **C21** с избытком ТМП в присутствии NaOH (Схема 7, конверсия - 100 %). Основными продуктами взаимодействия являются соединения **C46** и гидроксипроизводные **C28**. В отличие от НПГ, метилольные группы ТМП способствуют образованию больших количеств продуктов конденсации (**C49,C50**) с компонентами **C21**.

Схема 7. Взаимодействие смеси 1,2,3- и 1,2,4-трихлорбензола **C21** с триметилпропаном.



Взаимодействие соединений **C13** с ТМП осуществлено в аналогичных условиях (Схема 8). Часть три- и тетрахлорированных конгенов смеси **C13** не подвергается химической трансформации, производные гептахлорбифенилов смеси **C13** в продуктах реакции не обнаружены. Конверсия исходных конгенов ПХБ **C13** составляет около 80 %.

Схема 8. Взаимодействие конгенов ПХБ смеси «Совол» **C13** с триметилпропаном.



Достоверную количественную оценку вклада соединений **C51-C55** осуществить не удалось, поскольку не все продукты реакции элюируются с ГХ колонки. Однако никаких

принципиальных различий во взаимодействиях соединений **C21** с ТМП и конгенов **C13** с ТМП нет. Основными продуктами являются гидроксипроизводные **C51**, смешанные гидроксипроизводные **C53**, продукты замещения одного атома хлора **C52** и двух вицинальных атомов хлора **C55** на алкоксигруппы, а также продукт замещения одного атома хлора с последующей внутренней циклизацией фрагмента ТМП **C54**.

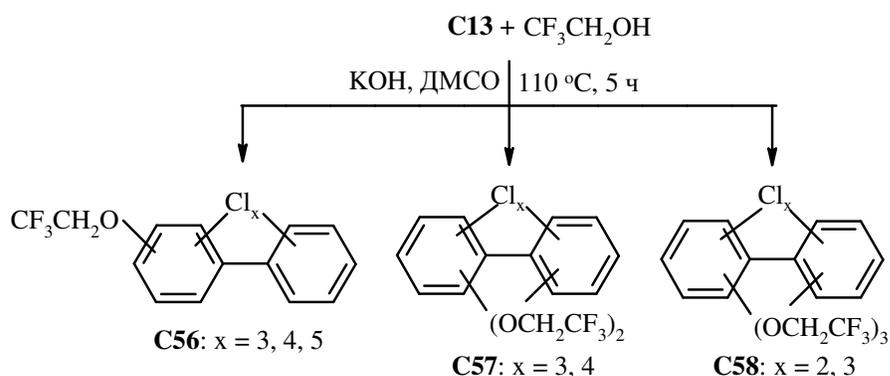
Вероятность образования продуктов с большой молекулярной массой, подобных соединениям **C50** (Схема 7), подтверждается анализом ВЭЖХ-МСД и регистрацией масс-спектров методом электроспрей-ионизации. Масс-спектры продуктов взаимодействия конгенов **C13** с ТМП содержали наборы пиков с большими молекулярными массами, среди которых наиболее интенсивными являются пики с  $m/z$  519 и  $m/z$  553.

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

## 2.6. Взаимодействия конгенов полихлорбифенилов с фторсодержащими спиртами в присутствии щелочи

Известно, что фторсодержащие производные при меньшей токсичности во многих случаях обладают лучшими практическими свойствами, чем их хлорсодержащие аналоги. Наиболее доступными отечественными фторсодержащими спиртами являются 2,2,2-трифторэтанол (ТФЭ) и теломерные спирты общей формулы  $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$  (где  $n$  – четное число). Взаимодействия фторсодержащих спиртов с конгенерами ПХБ **C13** проведены аналогично реакциям с другими спиртами. Наилучшие результаты получены при использовании ТФЭ при соотношении реагентов **C13** : ТФЭ : КОН = 1 : 5.5 : 5, конверсия смеси **C13** составляет 70 % (Схема 9). Гидроксипроизводные в продуктах реакции не обнаружены.

Схема 9. Взаимодействие конгенов ПХБ смеси «Совол» **C13** с трифторэтанолом.



Данные по реакционной способности конгенов ПХБ согласуются с установленными закономерностями: гексахлорбифенилы смеси **C13** реагируют практически полностью и образуют моноалкокси- (**C56**, 35 %), диалкокси- (**C57**, 57 %) и триалкоксипроизводные (**C58**, 9 %); пентахлорбифенилы реагируют на 70 % и преимущественно дают моноалкокси- (**C56**, 63 %), диалкокси- (**C57**, 31 %) и триалкоксипроизводные (**C58**, 6 %); тетрахлорбифенилы

реагируют на 30 % и образуют преимущественно моноалкоксипроизводные **C56**. В выделенных продуктах обнаружены непрореагировавшие три-, тетра- и пентахлорбифенилы (ПХБ 28, ПХБ 33, ПХБ 41, ПХБ 44, ПХБ 47, ПХБ 49, ПХБ 52, ПХБ 64, ПХБ 66, ПХБ 70, ПХБ 95, ПХБ 110).

После взаимодействия соединений **C13** с теломерным спиртом формулы  $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$  в аналогичных условиях установлена всего лишь 2 %-ная конверсия конгенов ПХБ **C13**. В реакцию частично вступают только пентахлорбифенил ПХБ 118 и гексахлорбифенилы ПХБ 153 и ПХБ 138, образуя моно- и диалкоксипроизводные как результат замещения одного или двух атомов хлора соответственно в конгенере ПХБ на алкоксигруппу. Гидроксипроизводные в продуктах реакции не идентифицированы.

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

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

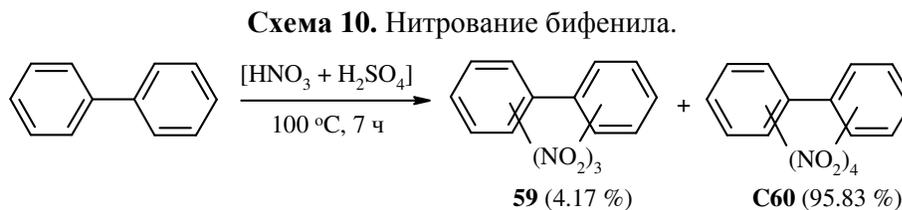
### Глава 3. Полихлорированные бифенилы в реакциях электрофильного замещения

Негативной стороной процессов, протекающих по механизму электрофильного замещения ( $\text{S}_\text{E}$ ) с участием конгенов ПХБ, является сохранение в продуктах взаимодействия всех атомов хлора, а снижение содержания хлора как элемента связано лишь с увеличением молекулярных масс продуктов реакций. Тем не менее, данные процессы могут быть промежуточными для вовлечения производных ПХБ в последующие превращения. Показательными в этой связи являются известные исследования по сульфированию ПХБ. Реакция нитрования конгенов ПХБ ранее не изучалась.

#### 3.1. Нитрование конгенов полихлорбифенилов

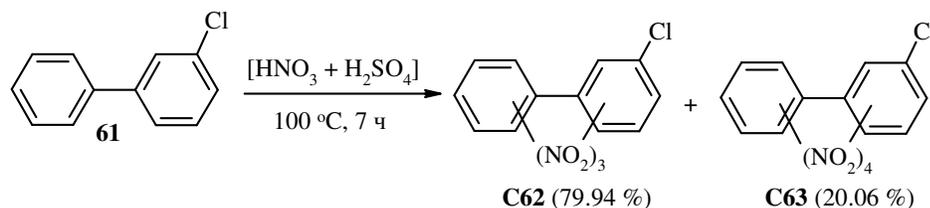
Известно, что нитрование бифенила нитрующей смесью приводит к образованию 4,4'-динитробифенила и побочного продукта 3,5,4'-тринитро-4-гидробифенила или смеси 2- и 4-нитробифенила. Соединения более глубокого нитрования бифенила ранее не зарегистрированы.

Однако в выбранных нами экспериментальных условиях нитрования бифенила установлено, что основными продуктами процесса являются тринитробифенил **59** и преимущественно тетранитропроизводные **C60** (Схема 10).



Введение атомов хлора в структуру бифенила существенным образом влияет на процесс нитрования конгенов ПХБ. Так, 3-хлорбифенил (ПХБ 2) **61** в процессе нитрования образует преимущественно три- **C62** и в меньшем количестве тетранитрохлорбифенилы **C63** (Схема 11, конверсия – 100 %).

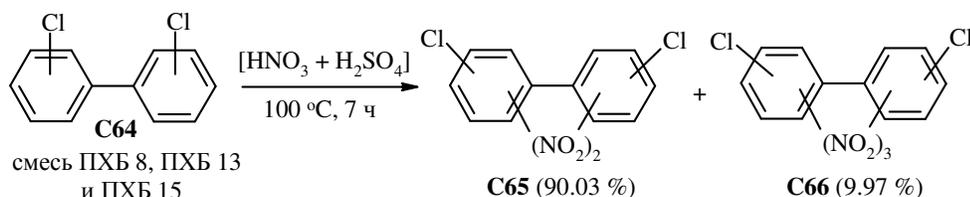
**Схема 11.** Нитрование 3-хлорбифенила **61**.



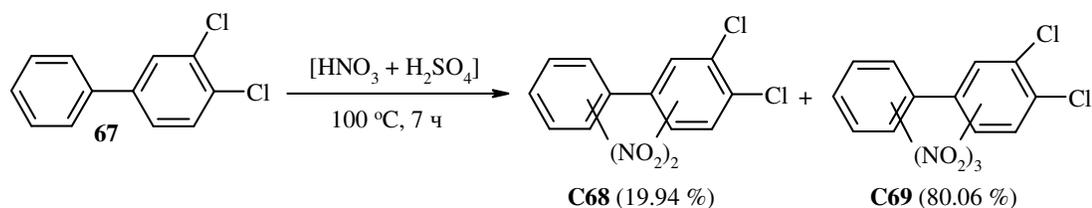
В случае расположения атомов хлора в разных циклах бифенильной структуры продуктами нитрования дихлорбифенилов **C64** (ПХБ 8, ПХБ 13, ПХБ 15) преимущественно являются динитропроизводные **C65** (Схема 12, конверсия – 100 %), а в случае расположения двух атомов хлора в одном ароматическом цикле преобладающими продуктами нитрования 3,4-дихлорбифенила **67** (ПХБ 12) являются тринитродихлорбифенилы **C69** (Схема 13, конверсия – 100 %). Тетранитродихлорпроизводные в обоих случаях не обнаружены.

При расположении атомов хлора в одном из ароматических циклов трихлорбифенилов ПХБ 29 **70** и ПХБ 30 **73** в обоих случаях преобладающими продуктами их нитрования в аналогичных условиях являются динитротрихлорбифенилы **C71** и **C74** соответственно (Табл. 8). При нитровании смеси тетрахлорбифенилов **C76**, которые имеют три атома хлора в одном кольце и один атом хлора в другом, зафиксирован аналогичный результат (Табл. 8).

**Схема 12.** Нитрование дихлорбифенилов **C64**.



**Схема 13.** Нитрование дихлорбифенила **67**.



**Таблица 8.** Результаты нитрования некоторых конгенов ПХБ.

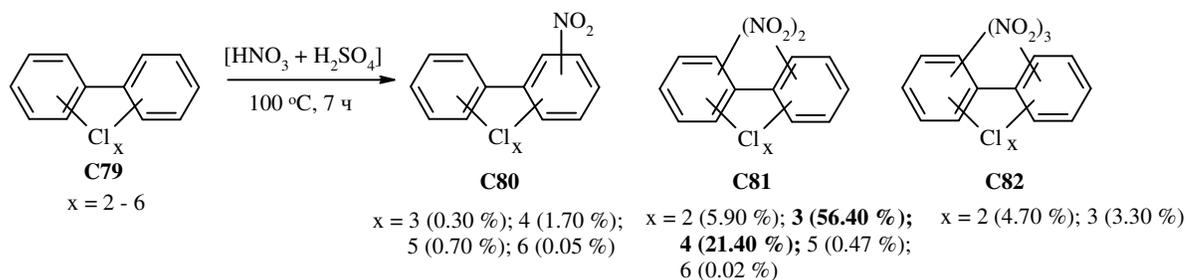
№ № п./п.	Конгенер или смесь	Результаты нитрования	
		динитропроизводные, % (кол-во изомеров)	тринитропроизводные, % (кол-во изомеров)
1.	ПХБ 29 (2,4,5-трихлорбифенил) <b>70</b>	77.46 (6), <b>C71</b>	22.54 (3), <b>C72</b>
2.	ПХБ 30 (2,4,6-трихлорбифенил) <b>73</b>	98.78 (3), <b>C74</b>	1.22 (3), <b>C75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

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

При нитровании коммерческой смеси «Трихлорбифенил» **C79**, в состав которой входят ди-, три-, тетра-, пента- и гексахлорбифенилы, в аналогичных условиях также установлена полная конверсия исходного продукта (Схема 14).

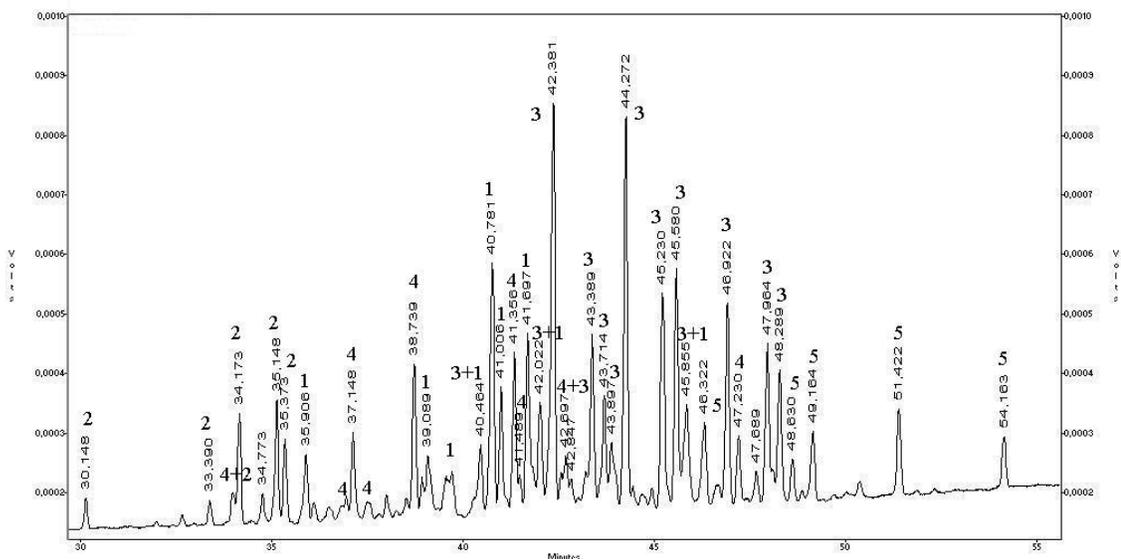
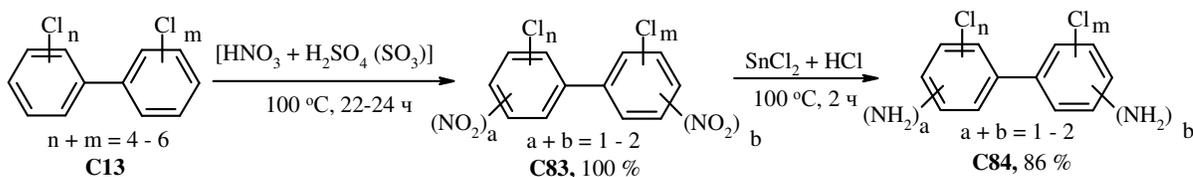
Зарегистрированный результат нитрования «Трихлорбифенила» **C79** соответствует тем закономерностям, которые обнаружены при исследовании нитропроизводных на основе ди-**C64,67**, три- **70,73** и тетрахлорбифенилов **C76**.

**Схема 14.** Результат нитрования коммерческой смеси «Трихлорбифенил» **C79**.



Нитрование соединений **C13** осуществлено нитрующей смесью (Схема 15, конверсия – 100 %) в условиях контроля качественной реакцией Яновского. Нитропроизводные на основе три- и гептахлорбифенилов из смеси **C13** в реакционной массе не обнаружены и на Схеме 15 не учтены. Хроматограмма продуктов нитрования **C83** представлена на Рис. 7.

**Схема 15.** Взаимодействие конгенов ПХБ смеси «Совол» **C13** с нитрующей смесью и последующее восстановление нитропроизводных.



**Рис. 7.** Хроматограмма нитропроизводных **C83**: **1** - динитротетрахлорбифенилы; **2** - мононитропентахлорбифенилы; **3** - динитропентахлорбифенилы; **4** - мононитрогексахлорбифенилы; **5** - динитрогексахлорбифенилы.

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

- одиннадцать изомерных тетрахлорбифенилов, входящих в смесь **C13**, в реакции нитрования дают только динитропроизводные (16 %, не менее девяти соединений);
- тринадцать изомерных пентахлорбифенилов из смеси **C13** после реакции преобразуются в моно- (9 %, не менее шести соединений) и динитропроизводные (51 %, не менее тринадцати соединений);
- шесть конгенов гексахлорбифенилов из смеси **C13** в реакции нитрования трансформируются в моно- (12 %, не менее девяти соединений) и динитропроизводные (7 %, не менее пяти соединений).

Учитывая, что лимитирующей стадией в реакциях по механизму  $S_E$  для ароматических соединений является образование соответствующих  $\sigma$ -комплексов, объяснения реакционной способности конгенов ПХБ можно было бы свести к анализу квантово-химических дескрипторов их  $\sigma$ -комплексов аналогично примерам из литературы для галогенсодержащих нитропроизводных моноароматических систем. К сожалению, эти известные данные невозможно адаптировать к нитрованию конгенов ПХБ из-за их полиароматичности, поскольку необходимо учитывать образование  $\sigma$ -комплексов по обоим ароматическим циклам.

Вероятно, что квантово-химические расчеты для предполагаемых  $\sigma$ -комплексов, образованных в реакции нитрования конгенов ПХБ, будут очень сложными и длительными. Использование рассчитанных значений  $q$  для объяснения направления атаки электрофила является неверным, что также подтверждается фактом отсутствия отрицательных значений  $q$  на атомах углерода в структурах некоторых ПХБ из смеси **C13** (ПХБ 52, ПХБ 91, ПХБ 92, ПХБ 95, ПХБ 101, ПХБ 132, ПХБ 149, ПХБ 153).

Можно заключить, что достоверные дескрипторы для оценки реакционной способности конгенов ПХБ в реакциях по  $S_E$  механизму пока не установлены. Предположительно, первичная атака электрофила должна осуществляться по наименее замещенному ароматическому циклу в ПХБ, в котором находятся наиболее электронодонорные атомы углерода. Количество введенных нитрогрупп находится в обратной зависимости от количества атомов хлора в исходных соединениях.

### 3.2. Восстановление нитропроизводных полихлорбифенилов

Учитывая крупномасштабность техногенных ПХБ, которые необходимо обезвредить, нами исследована реакция восстановления нитропроизводных **C83** с целью получения аминопроизводных, которые, возможно, будут пригодными для синтеза красителей бензидинового типа или для получения продуктов поликонденсации.

Подбор системы восстановления производных **C83** осуществлен с учетом наиболее распространенных промышленных способов. Для восстановления нитрогрупп в продуктах **C83** использованы: Zn, Fe в виде серого чугуна (3 мас. % углерода) и смесь  $[SnCl_2 + HCl]$ . Наиболее эффективным оказался последний реагент, конверсия смеси **C83** составляет 100 %, выход аминопроизводных **C84** – 86 % (Схема 15).

Количественный контроль за реакцией восстановления осуществлен на основании построенной градуировочной зависимости отношения концентрации аминопроизводных **C84** к концентрации нитропроизводных **C83** ( $C_{NH}/C_{CH}$ ) от отношения оптической плотности тех же производных ( $A_{NH}/A_{CH}$ ). При измерениях использован метод базисной линии, проведенной к крыльям аналитических полос в ИК спектрах соединений **C83** и **C84** для полос поглощения групп C-H и N-H соответственно, измерены интенсивности фона ( $I_{0-CH}$  и  $I_{0-NH}$ ), а также пропускание в максимуме полосы поглощения ( $I_{CH}$  и  $I_{NH}$ ). По формуле закона Ламберта-Бугера-Бера:  $A = \lg(I_0/I)$  (где  $A$  – оптическая плотность) рассчитаны  $A_{NH}$  и  $A_{CH}$  и их соотношение ( $A_{NH}/A_{CH}$ ). Коэффициент корреляции  $R_{xy} = 0.99$ .

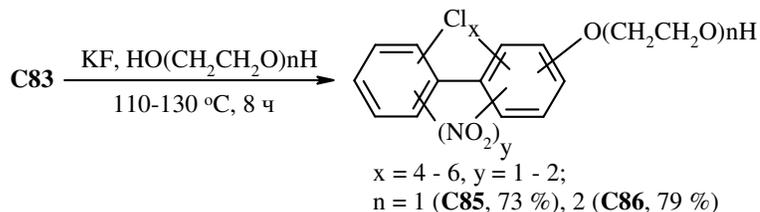
### 3.3. Взаимодействие нитропроизводных полихлорбифенилов с первыми гомологами ряда этиленгликолей

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



Взаимодействия смеси **C83** с моно- или диэтиленгликолем проведены по Схеме 16, синтезированные продукты **C61, C62** охарактеризованы только ИК спектроскопией и элементным анализом.

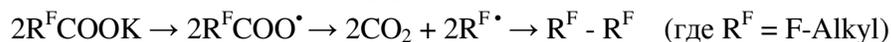
**Схема 16.** Взаимодействие нитропроизводных **C83** с этилен- и диэтиленгликолем в присутствии фторида калия.



#### Глава 4. Полихлорированные бифенилы в реакциях радикального типа

Наиболее распространенным типом радикальных реакций, используемых сегодня для обезвреживания техногенных ПХБ, является взаимодействие с реактивом Фентона. Процесс под действием реактива Фентона первоначально приводит к дехлорированию конгенов ПХБ, а затем и к их полной минерализации. Однако эта двухстадийная схема эффективна только для низкохлорированных ПХБ.

Неорганические персульфаты также являются известными окислителями, способными, как и в случае реактива Фентона, продуцировать гидроксил-радикал ( $\text{HO}^\bullet$ ). В тоже время использование неорганических персульфатов инициирует окислительное декарбоксилирование органических кислот, их солей и сложных эфиров:



Исследования использования персульфатов для окисления низкохлорированных конгенов ПХБ единичны, а упоминания применения персульфатов для целей фторалкилирования конгенов ПХБ в литературе отсутствуют.

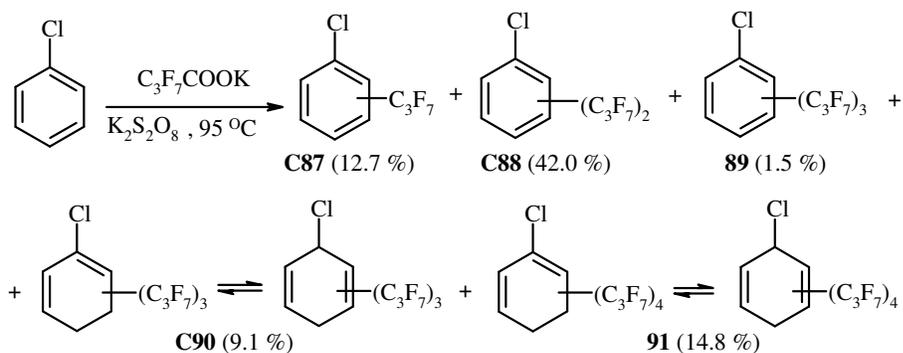
Для исследования синергетического действия персульфатов и солей перфторкарбоновых кислот на хлорароматические объекты первоначально изучены взаимодействия с полихлорбензолами. Во всех приведенных ниже реакциях мольный избыток калийной соли перфтормасляной кислоты ( $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOK}$ ) по отношению к хлорароматическому объекту соответствует количеству атомов углерода, несвязанных с атомами хлора. Все взаимодействия проведены в водной среде.

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

Хлорбензол (ХБ) в реакции с пятикратным избытком  $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOK}$  в присутствии  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  подвергся исчерпывающей конверсии, образовав смесь продуктов (Схема 17). Установлено, что основным направлением взаимодействия является неселективный процесс фторалкилирования. Синтезированные соединения **C87, C88, C90** представляют собой группы изомеров. Так, соединение **C87** представлено в смеси продуктов тремя изомерами (*орто*-, *мета*-, *пара*-). Их образование формально осуществляется в результате отщепления атома водорода в виде  $\text{H}^\bullet$  под

действием атаки образованного *in situ* радикала  $C_3F_7^\bullet$  по атому углерода ароматического цикла. Наибольший вклад в результирующие продукты вносят хлор[ди(гептафторпропил)]бензолы **C88** (четыре изомера). Указать индексы расположения перфторалкильных заместителей посредством ГХ-МС здесь и далее не представляется возможным.

**Схема 17.** Результат взаимодействия ХБ с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$ .



Соединение **89** представлено одним изомером, путь его образования аналогичен направлениям для **C87** и **C88**. Вывод о неароматической природе соединений **C90** (три изомера) и **91** (одно соединение) основан на данных ГХ-МС. Молекулярные ионы продуктов **C90,91** на две единицы больше, чем для соответствующих ароматических аналогов, а фрагментация  $C_3F_7$ -заместителей для циклогексадиенильных и ароматических производных различна. Поскольку фрагментация изомерных 1,3- и 1,4-циклогексадиенов в условиях ГХ-МС является подобной, необходимо учитывать возможную изомеризацию двойных связей в соединениях **C90,91**.

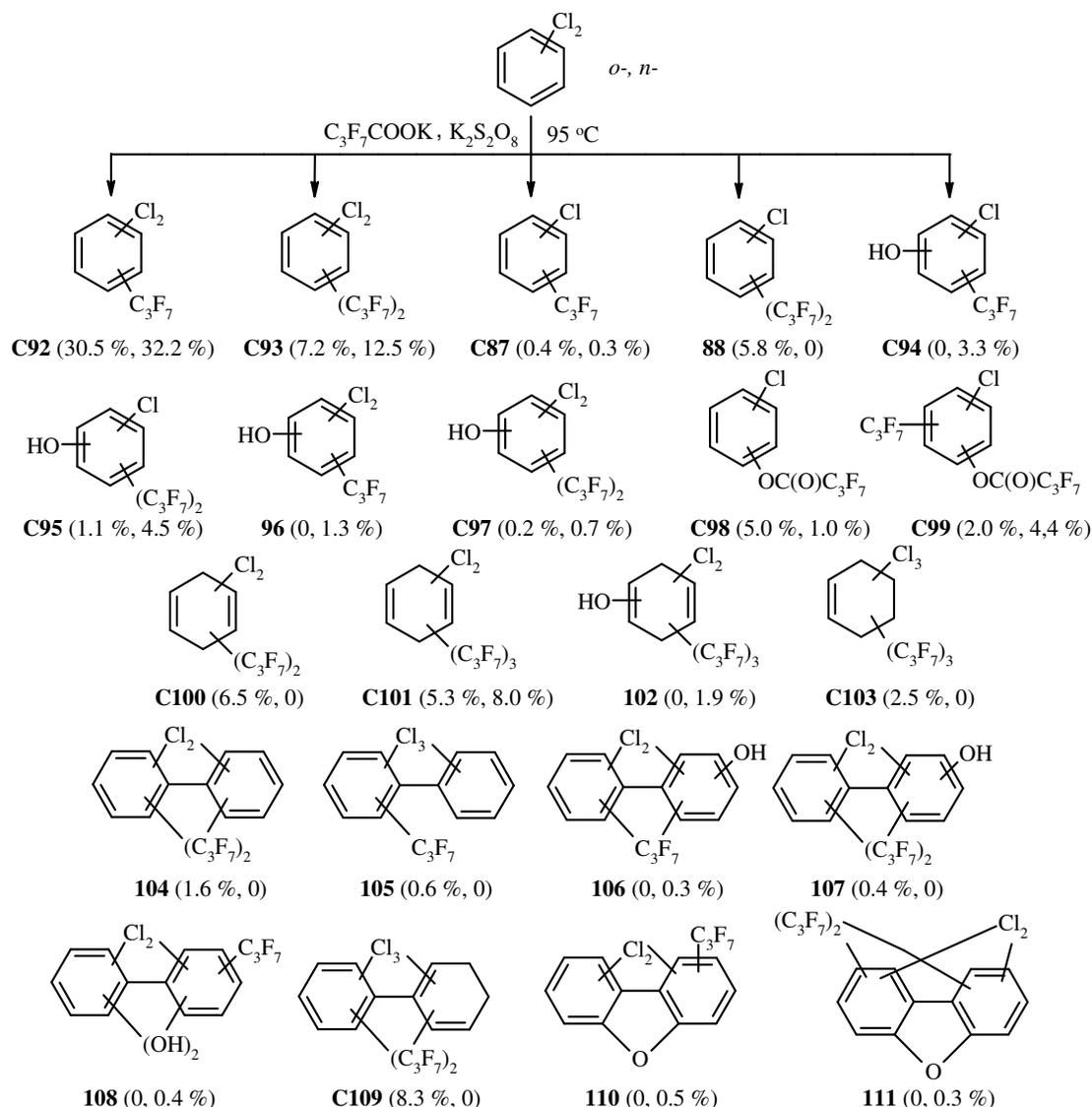
#### 4.2. Взаимодействие дихлорбензолов с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия

Дихлорбензолы (*орто*- (*o*-ДХБ) и *пара*- (*p*-ДХБ)) во взаимодействии с четырехкратным избытком  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$  проявляют высокую реакционную способность, но их конверсия не является исчерпывающей: в продуктах реакции содержится 1.5 % *o*-ДХБ и 7.3 % *p*-ДХБ. Результирующие смеси соединений представлены на Схеме 18.

Основной вклад в продукты реакции вносят производные **C92, C93**, как и в случае с ХБ. Для симметричного *p*-ДХБ возможно образование единственного продукта **92** – 1,4-дихлор-2-гептафторпропилбензола и двух изомерных соединений **C93**. Для *o*-ДХБ установлено образование двух возможных изомеров соединений **C92, C93**.

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

**Схема 18.** Результат взаимодействия *o*- и *n*-ДХБ с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8^k$ .



<sup>k</sup> при указании выходов продуктов реакции первая цифра относится к производным *o*-ДХБ, а вторая – к производным *n*-ДХБ.

Поскольку процесс иницирования частиц  $SO_4^{\cdot-}$  реализован в отсутствии фотолиза, наиболее вероятным направлением образования гидроксипроизводных **C95–C97** является атака  $HO^{\cdot}$  радикала и последующая стабилизация ароматического цикла за счет отщепления  $H^{\cdot}$ .

Производные сложноэфирного типа **C98** и **C99**, очевидно, образованы в результате атаки радикалов  $C_3F_7COO^{\cdot}$  по атому углерода ароматического кольца. Предположение об альтернативном двухстадийном пути (через образование фенола под действием  $HO^{\cdot}$  с последующей этерификацией перфтормасляной кислотой) несостоятельно. Генерирование перфторкарбоновой кислоты *in situ* невозможно, так как в начале процесса рН реакционной массы является сильнощелочной, а какие-либо дополнительные катализаторы этерификации в рассматриваемом процессе отсутствуют.

Маршруты образования соединений **C100** аналогичны направлениям для продуктов **C90** и **91** (из ХБ), а пути образования соединений **C101–C103** требуют дополнительных исследований.

Известным направлением стабилизации гидроксциклогексадиенильных и арильных радикалов является их димеризация с образованием производных бифенилов, что объясняет факт присутствия в результирующих смесях соединений **104–С109**. Однако среди производных **104–С109** них нет ни одного соединения, обладающего тем же количеством атомов хлора, которое характерно для исходного продукта.

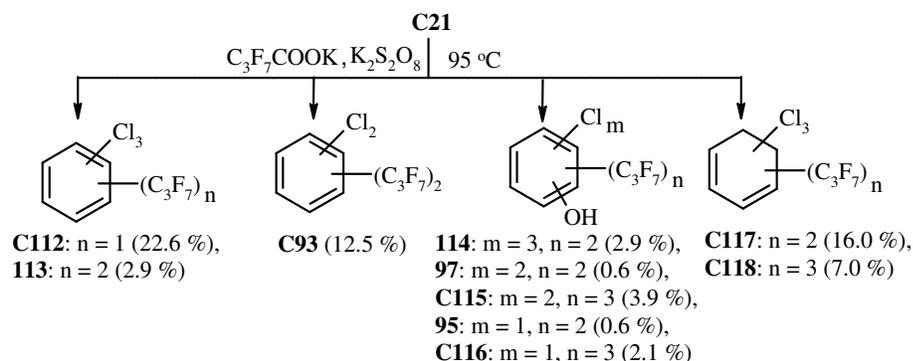
Дихлордифензофураны **110,111** в виде единственных изомеров идентифицированы только для *n*-ДХБ. Вероятностный механизм образования ПХДФ подробно описан в литературе.

В целом, при переходе от ХБ к ДХБ число типов результирующих продуктов возрастает, а конверсия ДХБ уменьшается.

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

По результатам взаимодействия смеси трихлорбензолов **С21** с трехкратным избытком  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$  установлено, что ее конверсия ниже конверсии ХБ и ДХБ и составляет 79.8 % (Схема 19).

Схема 19. Результат взаимодействия смеси **С21** с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$ .



Соединения **95,97,113,114** представлены в продуктах одним из изомеров, остальные продукты – в виде нескольких изомеров. Наибольший вклад в продукты взаимодействия вносят соединения **C112,113** (25.5 %). Продукт **C93** представляет собой соединение с уменьшенным количеством атомов хлора по сравнению с исходными продуктами. Возможное направление его образования аналогично монохлорированному производному **C87–C95, C98, C99**, полученным из ДХБ. Соединения **95,97,114–C116** вносят наименьший вклад в количественный состав продуктов реакции (10.1 %). Их наличие, вероятно, оправдано присутствием образованных *in situ*  $HO^\bullet$  радикалов. Вывод о циклогексадиенильной природе соединений **C117, C118** обоснован данными ГХ-МС аналогично заключениям о строении производных **C90,91**, полученных из ХБ. Отметим, что соединения дифензофуранового типа в продуктах взаимодействия смеси **С21** с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$  отсутствуют.

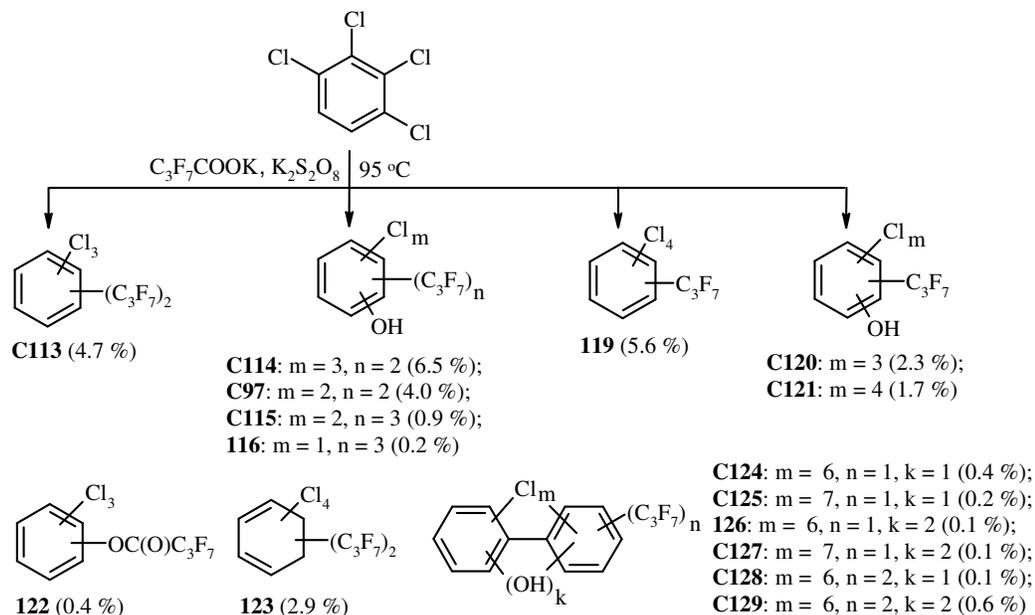
#### 4.4. Взаимодействие 1,2,3,4-тетра- и пентахлорбензола с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия

Взаимодействие 1,2,3,4-тетрахлорбензола (1,2,3,4-ТетХБ) с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$  приводит к еще более низкой конверсии ароматического продукта (37.8 %). Кроме

производных мооядерного типа, которые зарегистрированы в продуктах из смеси **C21**, присутствуют соединения группы бифенила **C124–C129** (Схема 20) как результат димеризации радикальных частиц. Дополнительных объяснений о путях образования продуктов **C113–123** не требуется, они описаны выше. Соединения **116,119,122,123,126** представлены в продуктах одним из изомеров, остальные продукты – в виде нескольких изомеров.

Отметим также, что пентахлорбензол, присутствующий в 1,2,3,4-ТехБ в качестве примеси, в условиях реакции трансформации не подвергается.

**Схема 20.** Результат взаимодействия 1,2,3,4-ТехБ с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$ .

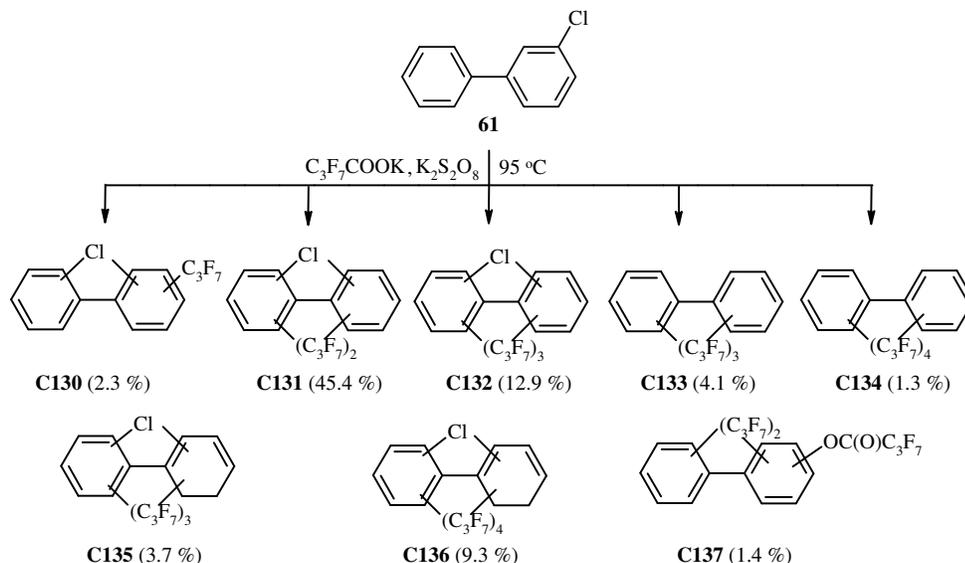


#### 4.5. Взаимодействие моноклорбифенилов с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия

Моноклорированные конгенеры ПХБ являются компонентами некоторых технических смесей ПХБ, например, марки «Клофен А 30». Для установления сходства и различий в реакционной способности ХБ и моноклорбифенилов во взаимодействиях с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$  в качестве исходного конгенера использован 3-хлорбифенил (ПХБ 2) **61**, структура которого аналогична структуре ХБ и содержит электронодонорный фенильный заместитель. Как следствие, результаты взаимодействия соединения **61** с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$  аналогичны результатам с ХБ при конверсии 100 % (Схема 21).

Практически все синтезированные соединения **C130-C137** представлены несколькими изомерами. Наибольший вклад вносят изомерные соединения **C131** - хлор[ди(гептафторпропил)]бифенилы, аналогично примеру с ХБ. Гидроксипроизводные в результирующей смеси не обнаружены аналогично реакции с ХБ. Среди продуктов взаимодействия имеются также нехлорированные производные **C133, C134**. Потенциально их токсичность должна быть ниже токсичности хлорароматических субстратов.

**Схема 21.** Взаимодействие хлорбифенилов **C61** с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$ .



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

Для сравнения реакционной способности дихлорбифенилов использовано два типа производных: 3,4-дихлорбифенил (ПХБ 12) **67** и смесь дихлорбифенилов **C64** (ПХБ 8, ПХБ 13 и ПХБ 15) (см. раздел 3.1). Структуры продуктов взаимодействий соединений **67, C64** с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$  представлены на Схеме 22.

В обеих сериях установлена неполная конверсия дихлорбифенилов **67, C64**: в продуктах на основе **67** обнаружено 6.4 % исходного конгенера, а в смеси на основе **C64** – 9.3 %. Основное содержание в продуктах реакции составляют изомерные производные **C138** (дихлор(гептафторпропил)бифенилы), аналогично взаимодействиям с *o*- и *n*-ДХБ.

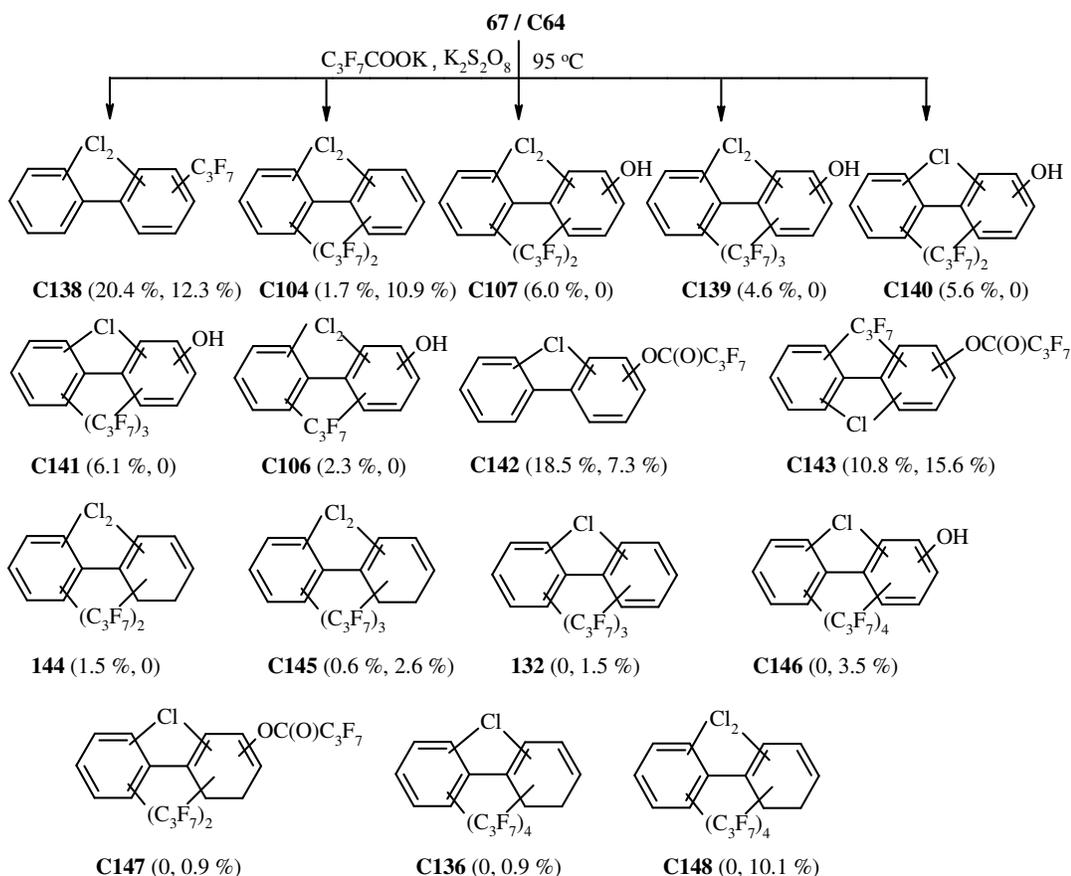
#### 4.7. Взаимодействие трихлорбифенилов и технической смеси «Трихлорбифенил» с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия

Результаты взаимодействия смеси «Трихлорбифенил» **C79** с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$  аналогичны результатам для ДХБ, трихлорбензолов **C21** и 1,2,3,4-ТеХБ, поскольку ди-, три- и тетрахлорбифенилы составляют основное содержание в смеси **C79**.

После идентификации продуктов установлено, что смесь **C79** обладает низкой конверсией (10.9 %), а основными продуктами являются соединения **150–153** (4.1 %), представляющие собой сложные эфиры (Схема 23). Доля продуктов только перфторалкилирования **C104** сравнительно мала (0.4 %). В результирующих смесях присутствуют также соединения циклогексаденильного **109, 145, C149** и циклогексенильного **C155** типов и гидроксипроизводные **C139, C141, C146, C154**.

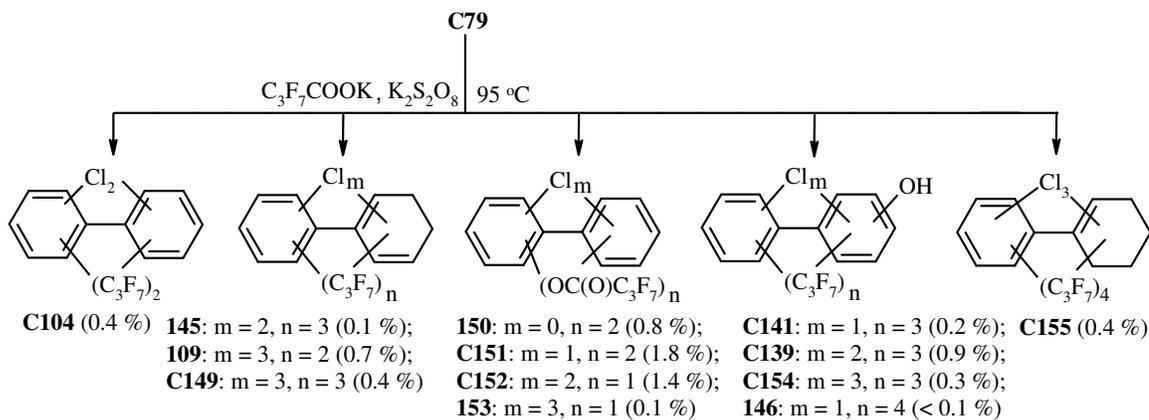
Вероятно, низкая реакционная способность смеси «Трихлорбифенил» **C79** объясняется специфичностью строения отдельных конгенов, входящих в состав данной смеси. Логично предположить, что смесь **C79** преимущественно содержит конгены с распределением атомов хлора по двум ароматическим циклам.

**Схема 22.** Взаимодействие дихлорбифенилов **67** и **C64** с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$ <sup>1</sup>.



<sup>1</sup> при указании выходов продуктов реакции первая цифра относится к производным из соединения **67**, а вторая – к производным на основе **C64**.

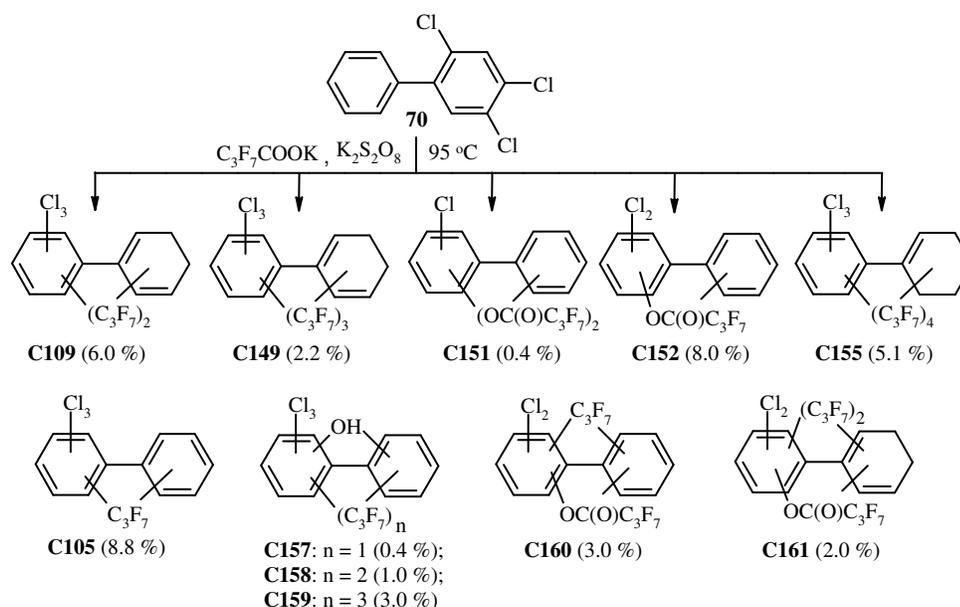
**Схема 23.** Взаимодействие смеси «Трихлорбифенил» **C79** с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$ .



Для проверки этого предположения исследованы реакции 2,5,4'-трихлорбифенила (ПХБ 31) **156** и 2,4,5-трихлорбифенила (ПХБ 29) **70** с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$ . По результатам взаимодействия соединения **156** установлено, что его конверсия составляет 8.7 %, а в качестве продуктов зарегистрированы только производные **C151** и **C152** с содержанием 2.1 %

и 2.4 % соответственно. Конверсия соединения **70** в аналогичных условиях составляет 43.5 % (Схема 24).

**Схема 24.** Взаимодействие трихлорбифенила **70** с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$ .



Представленные результаты позволяют заключить, что основной вклад в состав смеси **C79** вносят конгенеры с распределением атомов хлора в разных ароматических циклах. Фактически основной вклад в продукты взаимодействия смеси **C79** с  $C_3F_7COOK$  в присутствии  $K_2S_2O_8$  вносят соединения, образованные из дихлорированных конгенов ПХБ, а трихлорбифенилы, формирующие смесь **C79**, подвергаются меньшей конверсии.

Попытки вовлечения технической смеси ПХБ марки «Совол» **C13** в аналогичное взаимодействие остались безуспешными: ни одного продукта реакции не обнаружено.

Таким образом, с увеличением степени хлорирования реакционная способность полихлорбензолов и конгенов ПХБ уменьшается. Основными продуктами взаимодействий являются (поли)фторалкилированные производные.

Отметим также, что фтор-, бром- и иодбензол, а также нитробензол, анизол, мезитилен в аналогичных реакционных условиях не образовали ни одного продукта. Введение в зону реакции катализаторов на основе солей переходных металлов ( $CuSO_4$ ,  $FeSO_4$ ,  $AgNO_3$ ) также не способствовало какой-либо конверсии перечисленных выше моноароматических субстратов. Причины наблюдаемых результатов пока не установлены.

## Глава 5. О практическом использовании производных полихлорированных бифенилов

### 5.1. Биологическая деструкция производных полихлорбифенилов

Наиболее успешными исследованиями в области биодеструкции ПХБ являются работы, связанные с использованием низкохлорированных конгенов ПХБ. Высокохлорированные

конгенеры ПХБ, обладая более высокой гидрофобностью, являются недоступными для штаммов-деструкторов, работающих в водных средах. В то же время не ослабевает интерес к поиску поверхностно-активных веществ (ПАВ), способных к переводу более гидрофобных средне- и высокохлорированных конгенов ПХБ в водные среды, с целью создания устойчивых эмульсий, доступных для эффективной работы бактериальных штаммов.

В настоящей работе представлено два способа бактериальной деструкции производных ПХБ, поскольку в условиях реакций нуклеофильного замещения возможно получение как водорастворимых, так и нерастворимых в водной среде производных со сниженным содержанием атомов хлора. В обоих случаях исследована бактериальная деструкция под действием штамма *Rhodococcus wratislaviensis* КТ112-7 (*R. wratislaviensis* КТ112-7), выделенного из почв, подвергнутых техногенной нагрузке.

#### **5.1.1. Биоразложение водорастворимых производных полихлорбифенилов**

В главе 2.5.1. представлены данные о синтезе водорастворимых смесей соединений **C19** и **C20**, полученных в результате взаимодействия технического продукта «Совол» **C13** с ПЭГ-4 [**C19,C20**]<sub>ПЭГ-4</sub> или ПЭГ-22 [**C19,C20**]<sub>ПЭГ-22</sub> в присутствии щелочи (Схема 5). Продукты **C19** представляют собой (полиэтиленгликолюкси)полихлорбифенилы, а **C20** – гидроксиполихлорбифенилы. Неизменными в условиях реакции остались некоторые тетра- и один пентахлорированный конгенеры.

Бактериальная деструкция производных [**C19,C20**]<sub>ПЭГ-4</sub> и [**C19,C20**]<sub>ПЭГ-22</sub> проведена в эксперименте с «отмытыми» клетками. Продукты [**C19,C20**]<sub>ПЭГ-4</sub> и [**C19,C20**]<sub>ПЭГ-22</sub> в виде водного раствора вносили во флаконы с бактериальной культурой, инкубировали на термостатируемой качалке при 28 °С в течение 5 сут. Пробы для анализа отбирали сразу после внесения производных ПХБ, а также на 1, 3 и 5 сут. Качественный и количественный состав проб определяли с использованием ГХ-ПИД и ГХ-МС.

По результатам установлено, что за 5 сут эксперимента штамм *R. wratislaviensis* КТ112-7 разлагает на 100 % производные **C19** и **C20** и на 90-95 % непрореагировавшие с ПЭГ конгенеры. При этом продукты трансформации в среде не обнаружены, установлено накопление свободных ионов хлора (72-94 % от максимально возможного).

#### **5.1.2. Биоразложение нерастворимых в воде производных полихлорбифенилов**

В главе 2.4.1. представлены сведения о синтезе нерастворимой в воде смеси производных **C14,C16,C17**, полученной в результате взаимодействия технического продукта «Совол» **C13** с 2-АЭ при 110 °С (Схема 2). Продукты **C14** представляют собой (2-аминоэтокси)полихлорбифенилы, соединения **C16** – гидроксипроизводные ПХБ, а **C17** – гидрокси(2-аминоэтокси)полихлорбифенилы. Синтезированная смесь **C14,C16,C17** содержит также непрореагировавшие тетра- и пентахлорбифенилы из смеси **C13** и представляет собой аморфную вязкую массу, нерастворимую в воде, несмотря на обилие продуктов с гидрофильными НО-группами **C16,C17**.

---

Исследования бактериальной деструкции выполнены совместно с сотрудниками ИЭГМ УрО РАН.

Для переноса смеси **C14,C16,C17** в бактериальную среду применено две методики. Первая из них состоит в первоначальном растворении навески соединений **C14,C16,C17** в ацетоне и последующем внесении ацетонового раствора в среду обитания бактериального штамма. Вторая методика связана с подбором ПАВ для образования устойчивой эмульсии смеси соединений **C14,C16,C17** в водной среде.

При реализации первой методики достигнута 100 %-ная деструкция смеси продуктов **C14,C16,C17** за 14 сут. Установлено, что в продуктах бактериальной деструкции присутствуют хлорбензойные кислоты, а также гидроксизамещенные бензойные кислоты и катехол, которые, согласно литературным данным, являются промежуточными соединениями при микробном разложении хлорбензойных кислот. Полученные результаты позволяют предположить, что при таком способе разложения смеси продуктов **C14,C16,C17** соединения, токсичные для окружающей среды, не накапливаются.

При реализации второй методики найдено, что использование смешанного ПАВ, состоящего из сульфанола и Berol LFG 61 (соотношение 1:2.5 по массе), позволяет создать устойчивую эмульсию смеси продуктов **C14,C16,C17** в воде (соотношение **C14,C16,C17** : смесь ПАВ = 1 : 8.2 по массе). В результате ее биоразложения концентрация смеси **C14,C16,C17** в культуральной среде понизилась на 85 % за 14 сут. Виды продуктов бактериальной деструкции, аналогичны соединениям, установленным после применения первой методики.

В обоих случаях все зафиксированные соединения способны разлагаться до продуктов основного обмена клетки.

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

## **5.2. Присадки к индустриальным маслам**

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

Продукты **[C19,C20]<sub>ПЭГ-22</sub>** ограниченно растворимы в жидкостях углеводородной природы, что позволяет предложить их в качестве добавок, улучшающих трибологические свойства индустриальных масел. Приготовленные 1 %-, 2 %- и 3 %-ные растворы смеси **[C19,C20]<sub>ПЭГ-22</sub>** в индустриальном масле И-20А исследованы по ГОСТ 9490-75 «Методы определения трибологических характеристик на четырехшариковой машине», определены

нагрузка сваривания и диаметр пятна износа (Табл. 9). Трибологические исследования проведены совместно с сотрудниками ИМАШ УрО РАН.

**Таблица 9.** Данные о нагрузке сваривания и диаметре пятна износа растворов смеси [C19,C20]<sub>ПЭГ-22</sub> в индустриальном масле И-20А (по ГОСТ 9490-75).

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

<sup>М</sup> по результатам четырех параллельных измерений

Анализ данных Таблицы 9 показывает, что с увеличением в растворах доли смеси [C19,C20]<sub>ПЭГ-22</sub> улучшаются трибологические параметры: увеличивается нагрузка сваривания и уменьшается диаметр пятна износа. В случае 3 %-ного раствора смеси [C19,C20]<sub>ПЭГ-22</sub> в масле И-20А первый параметр улучшается более чем на 30 %, а второй – примерно на 25 %.

### Выводы

1. Показана перспективность реакций нуклеофильного и электрофильного замещения, а также взаимодействий радикального типа для модельных и технических полихлорированных бифенилов (ПХБ) как стадии предподготовки техногенных хлорароматических отходов для их обезвреживания.

2. На основании рассчитанных для молекул конгенов ПХБ значений энергий граничных орбиталей ( $E_{ВЗМО}$  и  $E_{НСМО}$ ), абсолютной химической жесткости ( $\eta$ ), глобального индекса электрофильности ( $\omega$ ), зарядов на атомах углерода ( $q$ ) и торсионных углов ( $\phi$ ) впервые установлено, что:

- с увеличением количества атомов хлора в конгенерах ПХБ электрофильные свойства и жесткость хлорароматических молекул возрастают;

- первичную атаку нуклеофила можно спрогнозировать на основании наибольшего значения  $q$  для атома углерода связи С-С1 в молекулах ПХБ;

- близость значений  $q$  в одном и том же конгенере ПХБ приводит к отсутствию селективности реакций, протекающих по механизму  $S_N$ .

3. Впервые осуществлены взаимодействия конгенов ПХБ с алкоголями и спиртами в присутствии щелочи, протекающие как взаимодействия между жесткой кислотой и жестким основанием. Установлен факт исчерпывающей конверсии три-, тетра-, пента-, гекса- и гептахлорбифенилов во взаимодействии с неопентилгликолем в присутствии щелочи.

4. Показано, что при снижении основности спиртов их взаимодействие с ПХБ в присутствии щелочи приводит к протеканию конкурирующего процесса - замещения атомов

хлора на гидроксигруппу. Процесс гидроксилирования ПХБ целесообразно проводить в неводных средах при температурах выше 100 °С.

5. Впервые на примере реакции нитрования ПХБ установлено, что количество введенных электрофильных групп находится в обратной зависимости от количества атомов хлора в исходных соединениях: чем меньше атомов хлора содержит конгенер, тем более глубокому нитрованию он подвержен.

6. Впервые осуществлены взаимодействия конгенов ПХБ с солями перфторкарбоновых кислот в присутствии персульфата калия в водных средах, приводящие к преимущественному образованию продуктов (поли)перфторалкилирования. Установлено снижение конверсии конгенов ПХБ в условиях радикальной реакции в ряду монохлор- > дихлор- > трихлор- > тетрахлорбифенилы, что соответствует аналогичному ряду для полихлорбензолов.

7. Предложен способ обезвреживания технических ПХБ посредством сочетания химических и микробиологических методов. Показано, что производные ПХБ, синтезированные во взаимодействиях конгенов ПХБ со спиртами в присутствии щелочи, в условиях биоразложения деградируют без накопления токсичных соединений. Установлен высокий деградативный потенциал бактериального штамма *Rhodococcus wratislaviensis* КТ112-7 по отношению к алкокси- и гидроксипроизводным ПХБ.

8. Показана принципиальная возможность создания практически полезных материалов на основе производных ПХБ. Установлено, что продукты, синтезированные в реакции технической смеси ПХБ «Совол» с высшими полиэтиленгликолями в присутствии щелочи, являются эффективными присадками к индустриальным маслам.

Представленные исследования служат основой для разработки технологических схем обезвреживания токсичных ПХБ. Наиболее перспективные из них – это методы заместительного дехлорирования, приводящие к уменьшению количества атомов хлора в исходных ПХБ, что способствует их использованию в двух направлениях:

- полученные таким образом производные могут являться полупродуктами для производства практически полезных материалов;
- предложенные методы являются стадией подготовки техногенных отходов для их дальнейшего обезвреживания деструктивными микробиологическими методами.

## **ОСНОВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ В РАБОТАХ**

### ***Монография и глава в коллективной монографии:***

1. 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./5,00 п.л.).

2. 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. – 298 с. (2,30 п.л./0,58 п.л.).

**Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:**

3. **Горбунова, Т.И.** Химические методы превращений полихлорбифенилов / Т.И. Горбунова, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин // Успехи химии. – 2010. – Т. 79, № 6. – С. 565–586 (1,80 п.л./0,60 п.л.).
4. Reactivity of polychlorinated biphenyls in nucleophilic and electrophilic substitutions / **T.I. Gorbunova**, J.O. Subbotina, V.I. Saloutin, O.N. Chupakhin // J. Hazard. Mater. – 2014. – V. 278. – P. 491–499 (0,64 п.л./0,16 п.л.).
5. Bacterial Degradation of a Mixture Obtained through the Chemical Modification of Polychlorinated Biphenyls by Polyethylene Glycols / D.O. Egorova, **T.I. Gorbunova**, M.G. Pervova, V.A. Demakov // Appl. Biochem. Microbiol. 2014. – V. 50, N 7. – P. 722–729 (0,64 п.л./0,16 п.л.).
6. Пример междисциплинарного подхода к проблеме обезвреживания техногенных полихлорбифенилов / **Т.И. Горбунова**, М.Г. Первова, А.А. Панюкова, Д.О. Егорова, В.И. Салоутин, В.А. Демаков, О.Н. Чупахин // Докл. Российской академии наук. – 2014. – Т. 454, № 4. – С. 411–416 (0,52 п.л./0,08 п.л.).
7. Полихлорбифенилы: корреляция между экспериментальными данными и квантово-химическими расчетами / **Т.И. Горбунова**, Ю.О. Субботина, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин // Журн. общ. химии. – 2014. – Т. 84, № 3. – С. 428–437 (0,72 п.л./0,18 п.л.).
8. 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 (0,62 п.л./0,16 п.л.).
9. Термодинамическое моделирование взаимодействия полихлорированных бифенилов с гидроксидом калия / Т.В. Куликова, А.В. Майорова, К.Ю. Шуняев, **Т.И. Горбунова**, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин // Экология и промышленность России. – 2013. – №. 11. – С. 23–27 (0,64 п.л./0,11 п.л.).
10. Окисление высокохлорированных бензолов и бифенилов персульфатом калия в присутствии перфторированных радикалов / **Т.И. Горбунова**, М.Г. Первова, А.А. Панюкова, А.А. Запечалов, В.И. Салоутин // Журн. общ. химии. – 2013. – Т. 83, № 9. – С. 1455–1464 (0,68 п.л./0,13 п.л.).
11. Термодинамическое моделирование взаимодействия полихлорированных бифенилов с метоксидом натрия / Т.В. Куликова, А.В. Майорова, К.Ю. Шуняев, **Т.И. Горбунова**, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин // Журн. общ. химии. – 2013. – Т. 83, № 5. – С. 754–762 (0,66 п.л./0,11 п.л.).
12. Новое направление использования производных полихлорбифенилов и полиэтиленгликолей / **Т.И. Горбунова**, М.Г. Первова, Е.Б. Трушина, С.В. Павлышко, А.А. Запечалов, В.И. Салоутин // Журн. прикл. химии. – 2012. – Т. 85, № 10. – С. 1679–1686 (0,66 п.л./0,11 п.л.).
13. Взаимодействие полихлорированных бензолов и бифенилов с неопентилгликолем / М.Г. Первова, **Т.И. Горбунова**, М.А. Саморукова, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин // Журн. общ. химии. – 2012. – Т. 82, № 3. – С. 435–442 (0,60 п.л./0,12 п.л.).

14. Окисление моно- и дихлорированных бензолов и бифенилов персульфатом в присутствии  $C_3F_7^{\cdot}$  радикалов / **Т.И. Горбунова**, М.Г. Первова, А.Я. Запевалов, В.И. Салоутин // Фторные заметки. – 2012. – № 4. [http://notes.fluorine1.ru/public/2012/4\\_2012/letters/rusindex.html](http://notes.fluorine1.ru/public/2012/4_2012/letters/rusindex.html) – (Дата обращения: 09.03.2015 г.) (0,52 п.л./0,13 п.л.).

15. Особенности реакционной способности конгенов полихлорбифенилов в реакциях нуклеофильного замещения / **Т.И. Горбунова**, М.Г. Первова, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин // Журн. общ. химии. – 2012. – Т. 82, № 1. – С. 142–147 (0,47 п.л./0,12 п.л.).

16. 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 (1,20 п.л./0,24 п.л.).

17. Реакционная способность конгенов технической смеси полихлорированных бифенилов «Совол» с метоксидом натрия / О.Н. Забелина, **Т.И. Горбунова**, М.Г. Первова, В.Е. Кириченко, А.Я. Запевалов, В.И. Салоутин // Журн. прикл. химии. – 2004. – Т. 77, № 9. – С. 1533–1538 (0,41 п.л./0,08 п.л.).

18. Взаимодействие динитрополихлорбифенилов с О- и N-нуклеофилами – новый путь переработки полихлорбифенилов / **Т.И. Горбунова**, А.Я. Запевалов, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин // Журн. прикл. химии. – 2002. – Т. 75, № 3. – С. 460–462 (0,25 п.л./0,06 п.л.).

19. Получение аминопроизводных из технических смесей полихлорбифенилов / **Т.И. Горбунова**, А.Я. Запевалов, В.Е. Кириченко, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин // Журн. прикл. химии. – 2001. – Т. 74, № 1. – С. 114–117 (0,31 п.л./0,06 п.л.).

20. Полихлорбифенилы: поиск реагентных методов переработки (утилизации) / О.Н. Чупахин, А.Я. Запевалов, **Т.И. Горбунова**, В.И. Салоутин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2000. – № 8. – С. 739–745 (0,56 п.л./0,14 п.л.).

21. Полихлордифенилы в реакциях со спиртами / **Т.И. Горбунова**, А.Я. Запевалов, В.Е. Кириченко, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин // Журн. прикл. химии. – 2000. – Т. 73, № 4. – С. 610–614 (0,35 п.л./0,07 п.л.).

#### **Статьи в сборниках:**

22. **Горбунова, Т.И.** Нуклеофильное замещение в ряду полихлорированных бифенилов / Т.И. Горбунова // III Информационная школа молодого ученого: сб. научных трудов. – Екатеринбург, 2013. – С. 384–397 (1,10 п.л./1,10 п.л.).

23. **Горбунова, Т.И.** Современные реагентные методы переработки техногенных полихлорбифенилов / Т.И. Горбунова // II Информационная школа молодого ученого: сб. научных трудов. – Екатеринбург, 2012. – С. 283–294 (0,89 п.л./0,89 п.л.).

24. 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 (0,36 п.л./0,07 п.л.).

25. Научные основы химической переработки (утилизации) полихлорбифенилов (ПХБ) – стойких органических загрязнителей / В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин, А.Л. Суворов, А.Я. Запевалов, **Т.И. Горбунова**, В.Е. Кириченко, Ю.Г. Ятлук, Н.Ю. Останина, Л.Д. Дульцева, М.Г.

Первова // Статья в сб. аннотационных отчетов «Региональный конкурс РФФИ «Урал-2002». – Екатеринбург, 2003. – С. 261–263 (0,28 п.л./0,03 п.л.).

26. ИК-спектрометрическое определение степени восстановления динитропроизводных технических полихлорбифенилов / О.В. Корякова, **Т.И. Горбунова**, А.Я. Запевалов, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин // Аналитика и контроль. – 2002. – Т. 6, № 5. – С. 530–537 (0,60 п.л./0,12 п.л.).

27. Научные основы химической переработки (утилизации) полихлорбифенилов (ПХБ) – стойких органических загрязнителей / В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин, А.Л. Суворов, А.Я. Запевалов, **Т.И. Горбунова**, В.Е. Кириченко, Ю.Г. Ятлук, Н.Ю. Останина, Л.Д. Дульцева, М.Г. Первова // Статья в сб. аннотационных отчетов «Региональный конкурс РФФИ «Урал-2001». – Екатеринбург, 2002. – С. 176–179 (0,34 п.л./0,03 п.л.).

28. Научные основы химической переработки (утилизации) полихлорбифенилов (ПХБ) – стойких органических загрязнителей / В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин, А.Л. Суворов, А.Я. Запевалов, **Т.И. Горбунова**, В.Е. Кириченко, Ю.Г. Ятлук, Н.Ю. Останина, Л.Д. Дульцева, М.Г. Первова // Статья в сб. аннотационных отчетов к 10-летию РФФИ. – Екатеринбург, 2002. – С. 355–359 (0,42 п.л./0,04 п.л.).

29. Разработка реагентных методов переработки (утилизации) полихлорбифенилов (ПХБ) – стойких органических загрязнителей (СОЗ) – в практически полезные материалы / А.Я. Запевалов, **Т.И. Горбунова**, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин // Сб. докл. международной научной конференции «Перспективы развития естественных наук в высшей школе». – Пермь, 2001. – Т. IV. – С. 27–29 (0,27 п.л./0,07 п.л.).

30. Разработка и сравнительное изучение химических методов утилизации полихлорбифенилов / В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин, А.Я. Запевалов, В.Е. Кириченко, **Т.И. Горбунова**, Ю.Г. Ятлук, А.Л. Суворов // Сб. статей субрегионального совещания экспертов. – Москва, 2000. – С. 266–271 (0,49 п.л./0,07 п.л.).

31. Пентахлордифенил в реакциях со спиртами / А.Я. Запевалов, **Т.И. Горбунова**, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин // Сборник «Урал: наука, экология». – Екатеринбург, 1999. – С. 377–384 (0,54 п.л./0,14 п.л.).

#### **Патенты:**

32. Пат. 2087458 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> C07C 25/13, C07C 17/20, C07C 25/18. Способ химической переработки полихлорированных дифенилов / О.Н. Чупахин, А.Я. Запевалов, **Т.И. Горбунова**, В.И. Салоутин.; заявитель и патентообладатель Институт органического синтеза УрО РАН (RU). – № 95119944/04; заявл. 21.11.1995; опубл. 20.08.1997 // Изобретения. Полезные модели. – № 23, Ч. II. – С. 252.

33. Пат. 2168521 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C08G 65/332 C10M 107/34, C08J 5/16. Способ получения полифторированных сложных эфиров на основе полихлордифенилов, используемых в качестве промежуточных соединений для производства смазочных масел, антиадгезионных и антифрикционных композиций / А.Я. Запевалов, **Т.И. Горбунова**, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин, В.Я. Бершадский.; заявитель и патентообладатель Институт

органического синтеза УрО РАН (RU). – № 99117304/04; заявл. 10.08.1999; опубл. 10.06.2001 // Изобретения. Полезные модели. – 2001. – № 16, Ч. II. – С. 233.

34. Пат. 2175964 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C07C 17/395, C07C 25/18. Способ химической утилизации (переработки) полихлорированных дифенилов / О.Н. Чупахин, А.Я. Запевалов, **Т.И. Горбунова**, В.И. Салоутин, В.Я. Бершадский.; заявитель и патентообладатель Институт органического синтеза УрО РАН (RU). – № 99117620/04; заявл. 10.08.1999; опубл. 20.11.2001 // Изобретения. Полезные модели. – 2001. – № 32, Ч. II. – С. 187.

**Избранные тезисы докладов:**

35. **Горбунова, Т.И.** Химические методы превращений полихлорбифенилов / Т.И. Горбунова, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин // Программа XIV молодежн. конф. по органической химии. – Екатеринбург, 2011. – С. 52 (доклад У-78) (0,03 п.л./0,01 п.л.).

36. Предподготовка производных техногенных полихлорбифенилов и 2-аминоэтанола для биологической деструкции / А.А. Панюкова, М.Г. Первова, **Т.И. Горбунова**, Д.О. Егорова, В.И. Салоутин, В.А. Демаков, О.Н. Чупахин // Тез. докл. XXIII Росс. молодежн. научн. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, 2013. – С. 134–135 (0,24 п.л./0,03 п.л.).

37. Взаимодействие полихлорированных бензолов и бифенилов с солями перфторкарбоновых кислот в присутствии персульфата калия / **Т.И. Горбунова**, М.Г. Первова, А.Я. Запевалов, В.И. Салоутин // Докл. XI Всерос. научн.-техн. конф. «Приоритетные направления развития науки и технологий». – Тула, 2012. – С. 46–47 (0,12 п.л./0,03 п.л.).

38. Егорова, Д.О. Разложение бифенилов, хлорированных по одному из колец молекулы, штаммом *Rhodococcus wratislaviensis* КТ112-7 / Д.О. Егорова, М.Г. Первова, **Т.И. Горбунова** // Материалы молодежн. шк.-конф. "Актуальные аспекты современной микробиологии". – Москва, 2012. – С. 15–17 (0,34 п.л./0,11 п.л.).

39. Исследование продуктов взаимодействия полихлорбифенилов с триметилпропаном / М.А. Саморукова, М.Г. Первова, **Т.И. Горбунова**, В.И. Салоутин // Тез. докл. VIII Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2011». – Архангельск, 2011. – С. 247 (0,12 п.л./0,03 п.л.).

40. Реакционная способность технических полихлорбифенилов во взаимодействиях с фторсодержащими спиртами и их алкоголятами / М.А. Еремина, **Т.И. Горбунова**, М.Г. Первова, В.Е. Кириченко, В.И. Салоутин, О.Н. Чупахин // Материалы стенд. докл. XI молодежн. школы-конф. по органической химии. – Екатеринбург, 2008. – С. 374–376 (0,36 п.л./0,06 п.л.).

41. Взаимодействие полихлорированных бифенилов с метилатом натрия / О.Н. Забелина, М.Г. Первова, В.Е. Кириченко, **Т.И. Горбунова**, А.Я. Запевалов, В.И. Салоутин // Тез. докл. VII молодежн. научн. школе-конф. по органической химии. – Екатеринбург, 2004. – С. 129 (0,12 п.л./0,02 п.л.).

42. Removal of chlorines from polychlorinated biphenyls / **T.I. Gorbunova**, A.Ya. Zapevalov, V.I. Saloutin, O.N. Chupakhin // 7-th International Seminar (ISTS SAC). – Ekaterinburg, 2004. – P. 215 (0,12 п.л./0,03 п.л.).