

**На правах рукописи**

**ЗАБЕЛИНА Ольга Николаевна**

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ  
БИФЕНИЛОВ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ  
ИХ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ**

**02.00.03 – Органическая химия**

**Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук**

**ЕКАТЕРИНБУРГ - 2007**

Работа выполнена в лаборатории фторорганических соединений Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург).

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор  
**Салоутин Виктор Иванович**

кандидат химических наук, старший  
научный сотрудник  
**Кириченко Валентина Евгеньевна**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор  
**Бакулев Василий Алексеевич**  
Уральский государственный  
технический университет – УПИ, г.  
Екатеринбург

кандидат химических наук, профессор  
**Вшивков Александр Акиндинович**  
Уральский государственный  
университет им. А.М Горького, г.  
Екатеринбург

Ведущая организация:

Институт органической химии РАН  
им. Н.Д. Зелинского, г. Москва

Защита состоится «15» октября 2007 г. в 15<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д.212.285.08 в Уральском государственном техническом университете, по адресу: Екатеринбург, ул. Мира, 28, третий учебный корпус УГТУ-УПИ, аудитория Х-420.

Ваш отзыв, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 620002, Екатеринбург, К-2, Уральский государственный технический университет, учёному секретарю совета института, тел. (343) 375-45-74, факс (343) 375-41-35. e-mail: [orgchem@mail.ustu.ru](mailto:orgchem@mail.ustu.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уральского государственного технического университета.

Автореферат разослан «14» сентября 2007 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук, с.н.с.

Поспелова Т.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Полихлорированные бифенилы (ПХБ) занимают особое место среди произведённых в больших масштабах химических соединений. Уникальные физико-химические свойства способствовали повсеместному широкому применению технических смесей ПХБ с 30-х годов XX в. Однако, в 70-е годы было выявлено токсическое воздействие ПХБ на биосферу, глобальный характер загрязнения, высокая стойкость ПХБ к химическому и биологическому разложению. С 90-х годов производство ПХБ запрещено, и в соответствии со Стокгольмской конвенцией 2001 г. к 2025 г. имеющиеся запасы смесей ПХБ должны быть уничтожены. Создаются и совершенствуются технологии безопасного сжигания ПХБ и ПХБ-содержащих материалов. Параллельно разрабатываются разнообразные химические методы преобразования ПХБ в экологически безопасные и практически полезные продукты.

В Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН в 2000-2006 годах проведены работы по поиску эффективных методов химической переработки смесей ПХБ замещением атомов хлора на функциональные группы (гидрокси-, метокси-, этокси-, пропокси-, бутокси-, аллилокси-, 2-аминоэтокси-, полиэтиленгликолевые остатки различной молекулярной массы), введением нитрогрупп с последующим их восстановлением, восстановительным дехлорированием полученных гидроксипроизводных ПХБ.

Работы проводились с использованием технической смеси ПХБ марки Совол, содержащей, главным образом, тетра-, пента- и гексахлорбифенилы.

**Цель работы** состояла в исследовании реакций химической модификации Совола в зависимости от условий их проведения с применением методов газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором (ГХ ПИД) и масс-спектрометрическим детектором (ГХ МСД), изучении масс-спектров образующихся производных и установлении характера фрагментации, идентификации на этой основе продуктов реакций, оценке качественного и количественного состава продуктов реакций.

**Научная новизна.** Впервые изучены реакции алкоксилирования Совола в зависимости от условий реакций, включая растворитель, соотношение реагентов, температуру, строение конгенера (индивидуального изомера) ПХБ, природу алкоксильной группы. Установлено, что в этих реакциях наиболее

реакционноспособными являются пента- и гексахлорбифенилы (особенно конгенеры, содержащие три атома хлора в одном кольце, один из которых находится в *para*-положении, и атом хлора в *para*-положении другого кольца), входящие в Совол. Максимальное количество замещающих групп равно трём.

Показано, что при взаимодействии Совола с этанолом и гидроксидом калия в ДМСО первоначально образуются этоксипроизводные ПХБ, а затем более медленно происходит замещение этоксигрупп на гидроксигруппы. Впервые показано образование гидроксиэтоксипроизводных ПХБ.

В реакции Совола с водой и гидроксидом калия получены моногидроксипроизводные ПХБ, которые при восстановительном дехлорировании образовали нехлорированные изомеры гидроксибифенила.

Впервые зарегистрированы и изучены масс-спектры нитро-, amino-, этокси-, гидроксиэтокси-, пропокси-, *изо*-пропокси-, бутокси-, *втор*-бутокси-, аллилокси-, 2-аминоэтоксипроизводных ПХБ.

**Практическая значимость.** Установлен состав продуктов, образующихся при нитровании Совола и последующем восстановлении нитропроизводных ПХБ в аминопроизводные; при взаимодействии Совола с алкоголями натрия (метилатом, этилатом, пропилатом, *изо*-пропилатом, бутилатом, *втор*-бутилатом, *трет*-бутилатом, аллилатом), с 2-аминоэтилатом калия; с метилатом натрия в зависимости от растворителя и условий реакции; с гидроксидом калия и этанолом; с гидроксидом калия и водой в среде полярных растворителей; при восстановительном дехлорировании гидроксипроизводных ПХБ в присутствии катализатора - сплава никеля с алюминием.

Показана необходимость тщательного изучения прохождения реакций, идентификации продуктов превращений, так как конгенеры ПХБ различаются по реакционной способности в зависимости от их структуры.

В результате исследования продуктов реакций Совола с указанными реагентами подобраны оптимальные условия, позволяющие получать производные ПХБ со сниженным содержанием хлора. Эти производные могут выступать потенциальными полупродуктами в синтезе различных полезных материалов (смола, смазочных материалов и др.).

Предложена методика определения изомеров гидроксифенила – продуктов восстановительного дехлорирования гидроксипроизводных ПХБ. Оценены метрологические характеристики методики.

**Апробация работы.** Основные результаты работы доложены на XII, XIV Российских студенческих научных конференциях (Екатеринбург, 2002; Екатеринбург, 2004), Научно-практических конференциях «Экологические проблемы промышленных регионов» (Екатеринбург, 2003; Екатеринбург, 2004), XVI, XVII Уральских конференциях по спектроскопии (Новоуральск, 2003; Новоуральск, 2005), VII, VIII, IX Молодежных научных школах-конференциях по органической химии (Екатеринбург, 2004; Казань, 2005; Москва, 2006), XV Российской молодежной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2005), II Съезде ВМСО «Масс-спектрометрия и её основные проблемы» (Москва, 2005).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 17 работ, из них 6 статей (3 - в перечне ведущих рецензируемых научных журналов и изданий) и 11 тезисов докладов.

**Структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 141 странице машинописного текста и включает 15 таблиц, 29 рисунков, 13 схем. Библиографический список содержит 170 наименований.

Автор выражает благодарность академику Чупахину О.Н. за постоянный интерес и внимание к работе.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### **Глава I. Полихлорированные бифенилы: свойства, переработка, анализ (литературный обзор)**

В обзоре литературы обобщены имеющиеся данные о технических смесях ПХБ: их составе, применении, экологической опасности. Приведён обзор существующих способов переработки ПХБ. Рассмотрены возможности газовой хроматографии с различными способами детектирования применительно к анализу смесей ПХБ.

## Глава II. Нитрование Совола и последующее восстановление выделенных нитропроизводных ПХБ в аминокислоты

Анализ исходной смеси ПХБ Совол, продуктов его химических взаимодействий, контроль за ходом и полнотой протекания реакций проводили методом ГХ ПИД. Для подтверждения данных ГХ ПИД и идентификации образующихся продуктов применяли метод ГХ МСД.

Смесь Совол и продукты изученных нами реакций представляют собой высококипящие многокомпонентные смеси. В работе использованы капиллярные колонки с фазами HP-5 и MDN 5S (фенилдиметилполисилоксан), что обусловлено их эффективностью при разделении анализируемых смесей и наличием литературных данных о порядке удерживания всех 209 изомеров ПХБ на этой фазе и о составе Совола. Анализы Совола и продуктов реакций проведены в одинаковых условиях. По результатам анализов относили пики исходных соединений и пики продуктов реакций.

Для подтверждения образования производных ПХБ регистрировали их масс-спектры, для установления строения - изучали пути фрагментации молекулярных ионов. При обработке ГХ МСД хроматограмм производилась реконструкция по селективным ионам, отвечающим определённым типам производных, что позволяло идентифицировать индивидуальные соединения при совместном элюировании. Анализируя продукты реакций в режиме сканирования по селективным ионам изомеров ПХБ, подтверждали данные ГХ ПИД о конгенерах, не вступивших во взаимодействие.

Оценку количественного содержания компонентов смесей осуществляли по данным ГХ ПИД и ГХ МСД.

В работе использовали техническую смесь ПХБ Совол (ОСТ 6-01-24-85).

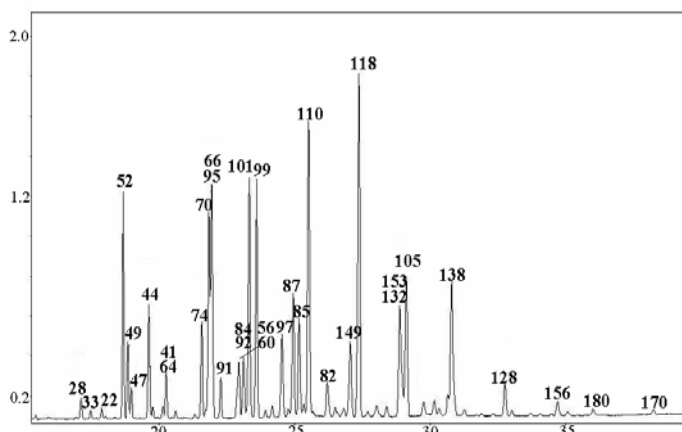


Рис. 1. Хроматограмма ГХ ПИД Совола.  
\*цифрами обозначены конгенеры ПХБ

В Соволе содержится около 20 % тетрахлорбифенилов, свыше 50 % пентахлорбифенилов, около 20 % гексахлорбифенилов. В небольших количествах в смеси присутствуют также три- и гептахлорбифенилы.

Хроматограмма ГХ ПИД Совола представлена на рис. 1, в табл. 1 приведены основные конгенеры, входящие в состав Совола.

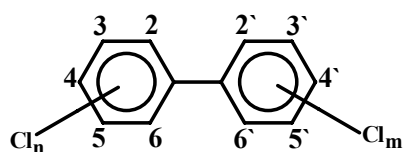


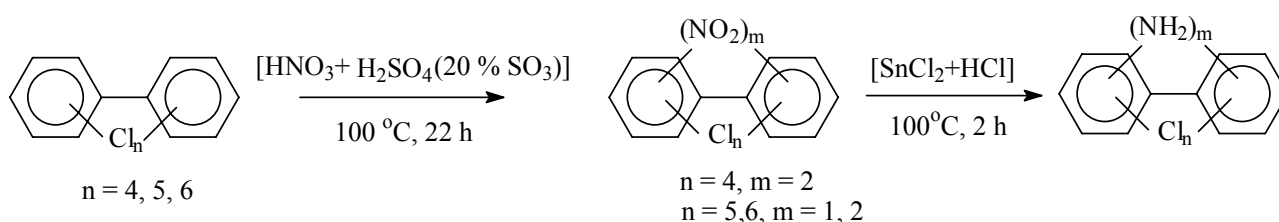
Таблица 1

**Основные конгенеры технической смеси ПХБ Совол**

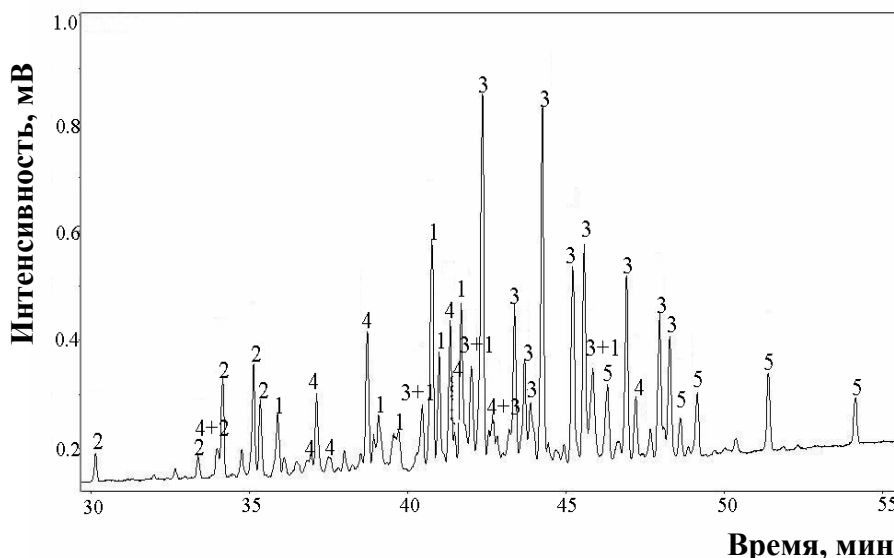
№ ПХБ по ИЮПАК	Положение хлора в кольцах	№ ПХБ по ИЮПАК	Положение хлора в кольцах	№ ПХБ по ИЮПАК	Положение хлора в кольцах
28	2,4,4'	66/95	2,4,3',4'/ 2,3,6,2',5'	82	2,3,4,2',3'
33	3,4,2'	91	2,3,6,2',4'	149	2,3,6,2',4',5'
22	2,3,4'	56/60	2,3,3',4'/ 2,3,4,4'	118	2,4,5,3',4'
52	2,5,2',5'	84/92	2,3,6,2',3'/ 2,3,5,2',5'	153/132	2,4,5,2',4',5'/ 2,3,4,2',3',6'
49	2,4,2',5'	101	2,4,5,2',5'	105	2,3,4,3',4'
47	2,4,2',4'	99	2,4,5,2',4'	138	2,3,4,2',4',5'
44	2,3,2',5'	97	2,4,5,2',3'	128	2,3,4,2',3',4'
41/64	2,3,4,2'/ 2,3,6,4'	87	2,3,4,2',5'	156	2,3,4,5,3',4'
74	2,4,5,4'	85	2,3,4,2',4'	180	2,3,4,5,2',4',5'
70	2,5,3',4'	110	2,3,6,3',4'	170	2,3,4,5,2',3',4'

Осуществлено нитрование Совола и последующее восстановление выделенных нитропроизводных ПХБ в аминопроизводные.

Схема 1



На хроматограмме ГХ ПИД продуктов реакции нитрования Совола (рис. 2) регистрируются интенсивные индивидуальные пики только нитропроизводных ПХБ, пиков исходных ПХБ нет.



*Рис. 2. Хроматограмма ГХ ПИД смеси нитропроизводных ПХБ:  
 1 – динитротетрахлорбифенилы; 2 – моонитропентахлорбифенилы;  
 3 – динитропентахлорбифенилы; 4 – моонитрогексахлорбифенилы;  
 5 – динитрогексахлорбифенилы.*

По результатам анализа ГХ МСД продуктов нитрования Совола показано, что тетрахлорбифенилы дают динитропроизводные ПХБ (1), пента- и гексахлорбифенилы - моно- (2,4) и динитропроизводные ПХБ (3,5). Преимущественную долю в исследуемой смеси составляют динитропентахлорбифенилы (3).

Восстановлением нитропроизводных ПХБ получены соответственно замещенные аминополихлорбифенилы. При этом аминопроизводные ПХБ элюируются позже нитропроизводных ПХБ, которые, в свою очередь, элюируются позже компонентов Совола.

**Масс-спектры.** При изучении масс-спектров нитропроизводных ПХБ показано два типа фрагментации молекулярных ионов.

Для одного типа спектров моонитропроизводных ПХБ (2,4) характерно наличие высокоинтенсивного молекулярного иона и интенсивных характеристических ионов

$[M-NO_2-Cl]^+$ ,  $[M-NO_2-2Cl]^+$ ,  $[M-NO_2-3Cl]^+$ . Наряду с этим в спектрах фиксируются менее интенсивные ионы  $[M-NO-CO]^+$ ,  $[M-NO-CO-2Cl]^+$ .

В спектрах другого типа фрагментации моонитропроизводных ПХБ (2,4) пики молекулярных ионов имеют относительную интенсивность 10-25 %, а наиболее интенсивные пики дают ионы  $[M-Cl]^+$ . Характеристическими являются пики ионов  $[M-Cl-NO_2]^+$ ,  $[M-3Cl-NO_2]^+$ .

Фрагментация динитропроизводных ПХБ (1,3,5) также происходит двумя способами. Если в масс-спектрах имеются молекулярные ионы максимальной



интенсивности, то распад обычно протекает как путем отщепления двух групп  $\text{NO}_2^-$ , так и групп  $\text{NO}^-$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ; далее происходит отрыв  $\text{Cl}^-$ . Здесь также наблюдаются малоинтенсивные пики, отвечающие ионам  $[\text{M-NO-Cl}]^+$ .

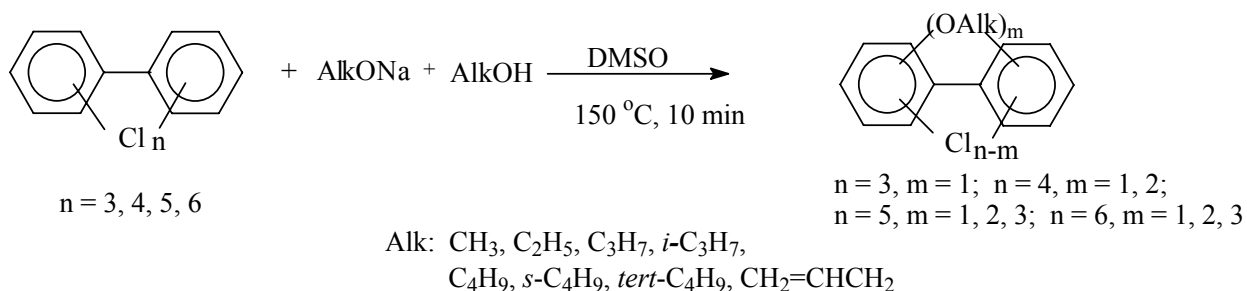
В ряде спектров динитротетрахлорбифенилов (1) и динитропентахлорбифенилов (3) молекулярный ион имеет низкую интенсивность или отсутствует, базовым является ион  $[\text{M-Cl}]^+$ . В этих спектрах для динитропентахлорбифенилов характеристическими являются пики ионов  $[\text{M-2Cl-2NO}_2]^+$ ,  $[\text{M-Cl-NO}_2-\text{CO}]^+$ ,  $[\text{M-Cl-NO}_2-\text{CO-NO}]^+$ . Кроме того, во всех этих спектрах присутствуют пики, отвечающие ионам  $[\text{M-Cl-NO}_2-\text{CO-Cl-CO}]^+$ .

Таким образом, масс-спектры нитропроизводных ПХБ содержат большой набор фрагментов, отвечающих различным типам распада: на первом этапе могут отщепляться либо  $\text{NO}_2^-$ , либо  $\text{NO}^-$ -группы, либо  $\text{Cl}^-$ .

Масс-спектры моно- и диаминопроизводных ПХБ содержат пики молекулярных ионов максимальной интенсивности. Распад молекулярных ионов аминопроизводных однотипен. Сначала происходит последовательный отрыв  $\text{Cl}^-$ , затем при разрыве одного из бензольных колец уходит  $\text{H}_2\text{CN}$ -группа, при этом регистрируется пик слабой интенсивности. В случае диаминопроизводных ПХБ элиминируется вторая  $\text{H}_2\text{CN}$ -группа и оставшиеся  $\text{Cl}^-$ .

### Глава III. Алкоксилирование Совола

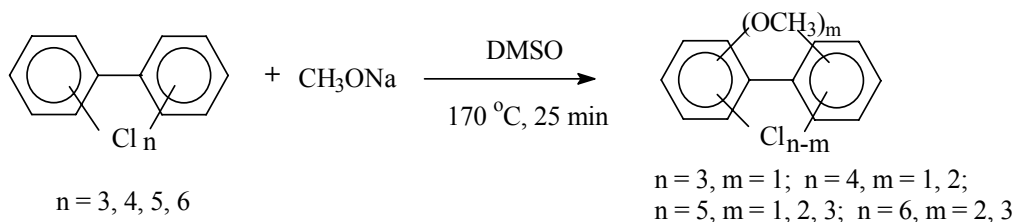
Цель взаимодействия Совола с алкоголями натрия - уменьшение содержания хлора в изомерах ПХБ. Реакции проводили в среде апротонных биполярных растворителей (эффективнее – в ДМСО, в присутствии соответствующего спирта реакции протекали быстрее).



При анализе ГХ ПИД показано, что в данных реакциях образуются сложные смеси продуктов, превосходящие по числу компонентов исходную смесь Совол. Во многих случаях происходит совместное элюирование соединений, при этом пики

перекрываются. В реакциях образуются моно-, ди-, триалкоксипроизводные ПХБ. Область элюирования алкоксипроизводных ПХБ сдвигалась в сторону больших времён удерживания тем сильнее, чем больше длина алкильной группы.

Схема 3



Реакция Совола с метилатом натрия в ДМСО исследована при варьировании температуры, времени реакции и мольных соотношений реагирующих соединений.

Полученные ГХ ПИД и ГХ МСД данные свидетельствуют о том, что реакционная способность конгенов ПХБ возрастает с увеличением в их составе количества атомов хлора, при этом наибольшей реакционной способностью обладают конгены ПХБ, содержащие три атома хлора в одном кольце, один из которых находится в *para*-положении, и атом хлора в *para*-положении другого кольца. Реакции алкоксилирования проведены при мольном соотношении Совол : алкоголь : спирт : ДМСО равном 1 : 4 : 8 : 20.

При взаимодействии Совола с метилатом натрия в присутствии спирта и без спирта получены монометоксидихлорбифенилы, монометокситрихлорбифенилы, монометокситетрахлорбифенилы, диметоксидихлорбифенилы, диметокситрихлорбифенилы, диметокситетрахлорбифенилы, триметоксидихлорбифенилы, триметокситрихлорбифенилы. В продукте реакции содержится около 10 % исходных конгенов ПХБ.

Наибольшее количество пиков зарегистрировано на хроматограмме продуктов реакции Совола с этилатом натрия, получены разнообразные типы этоксипроизводных ПХБ (рис. 3). В продукте реакции остаётся около 5 % исходных конгенов ПХБ, идентифицированы моноэтоксидихлорбифенилы (1), моноэтокситрихлорбифенилы (2), диэтоксидихлорбифенилы (3), моноэтокситетрахлорбифенилы (4), диэтокситрихлорбифенилы (5), триэтоксидихлорбифенилы (6), диэтокситетрахлорбифенилы (8) и триэтокситрихлорбифенилы (9).

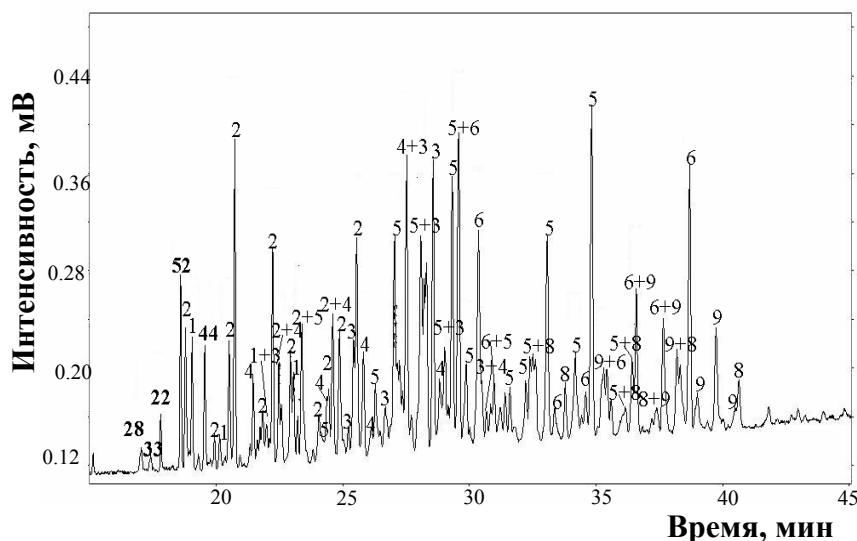


Рис. 3. Хроматограмма ГХ ПИД продуктов реакции Совола с этилатом натрия:

- 1 – моноэтоксидихлорбифенилы;
- 2 – моноэтокситрихлорбифенилы;
- 3 – диэтоксидихлорбифенилы;
- 4 – моноэтокситетрахлорбифенилы;
- 5 – диэтокситрихлорбифенилы;
- 6 – триэтоксидихлорбифенилы;
- 8 – диэтокситетрахлорбифенилы;
- 9 – триэтокситрихлорбифенилы.

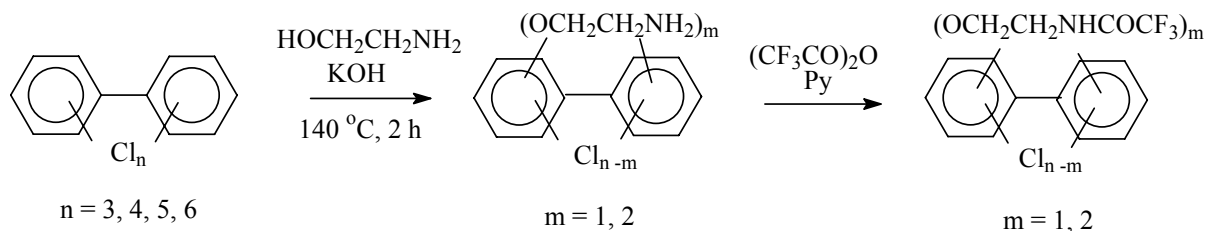
\* жирным шрифтом выделены конгенеры ПХБ

Взаимодействие Совола с пропилатом натрия проходит с образованием, в основном, монозамещённых производных ПХБ, а с *изо*-пропилатом натрия характерно образование моно- и дизамещённых производных ПХБ, причём гексахлорбифенилы дают, в основном, ди-*изо*-пропокситетрахлорбифенилы.

Менее эффективно протекает взаимодействие Совола с бутилатами натрия. При взаимодействии с *n*-бутилатом натрия в смеси остаётся около 20 % конгенов ПХБ, идентифицированы монобутокситрихлорбифенилы и монобутокситетрахлорбифенилы, дибукситрихлорбифенилы и дибукситетрахлорбифенилы. Взаимодействие с *втор*-бутилатом натрия даёт только монозамещённые продукты, в смеси остаётся около 60 % конгенов ПХБ. С *трет*-бутилатом натрия реакция не прошла, регистрировались только пики Совола.

При взаимодействии Совола с аллилатом натрия в смеси остаётся примерно 20 % непрореагировавших конгенов ПХБ. Тетрахлорбифенилы дают, в основном, моноаллилокситрихлорбифенилы, пентахлорбифенилы – моно- и диаллилокситрихлорбифенилы, гексахлорбифенилы – ди- и триаллилокситрихлорбифенилы.

Данные по реакционной способности конгенов ПХБ подтверждены также в реакции Совола с 2-аминоэтилатом калия в среде соответствующего спирта. Кроме того, целью исследования было установить характер замещения атомов хлора 2-аминоэтилатом, имеющим два нуклеофильных центра. Общий ход реакции и обработка образующихся производных показаны на схеме 4.



Реакции замещения проходили более медленно, чем реакции с описанными выше алкохолями. Полностью прореагировали только конгенеры гексахлорбифенилов. В качестве производных в реакции образовались моноаминоэтокситрихлорбифенилы, моноаминоэтокситетрахлорбифенилы, моноаминоэтоксипентахлорбифенилы, и фиксировались следовые содержания ди(аминоэтокси)тетрахлорбифенилов. При рассмотрении масс-спектров ацилированных продуктов установлено, что хлор замещается оксигруппой 2-аминоэтилата.

С целью установления положения преимущественного замещения хлора синтезированы некоторые конгенеры ПХБ, входящие в Совол. Получены индивидуальные конгенеры ПХБ 70, ПХБ 101, ПХБ 163, смеси конгенов (выделен целевой конгенер) [ПХБ 64, ПХБ 63, ПХБ 74, ПХБ 60], [ПХБ 110, ПХБ 107, ПХБ 118, ПХБ 105], [ПХБ 97, ПХБ 118], [ПХБ 149, ПХБ 146, ПХБ 153, ПХБ 138] по реакции Кадогана (схема 5) и проведено их метоксилирование.

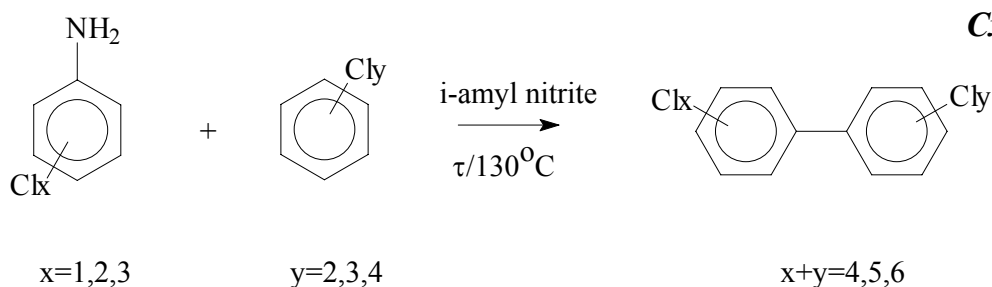


Схема 5

При анализе продуктов метоксилирования индивидуальных конгенов тетра-, пента-, гексахлорбифенилов показано, что образуются смеси метоксипроизводных, различающиеся количеством метоксигрупп (одна, две или три) и их расположением.

**Масс-спектры.** Для всех зарегистрированных масс-спектров метоксипроизводных ПХБ характерно наличие интенсивных пиков молекулярных ионов, являющихся, в основном, базовыми. В некоторых спектрах базовыми являются пики ионов, образующихся при отрыве  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -группы от молекулярного иона. Модель фрагментации молекулярного иона зависит от положения метокси-группы.

Для всех изомеров характерны пики ионов, соответствующие уходу  $2\text{Cl}\cdot$ , либо  $\text{Cl}\cdot$  и  $\text{HCl}$ . Характеристическими для монометоксипроизводных ПХБ являются пики, отвечающие иону  $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{CO}-2\text{Cl}]^+$ . В масс-спектрах диметоксипроизводных ПХБ регистрировались пики ионов  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{Cl}]^+$  и  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CH}_3]^+$ , либо пики ионов  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  и  $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{CO}]^+$ . Общими диагностическими пиками являются пики ионов  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CH}_3-\text{CO}]^+$  и  $[\text{M}-2\text{CH}_3-2\text{Cl}-2\text{CO}]^+$ . Масс-спектры триметоксипроизводных ПХБ содержат, в основном, характеристические пики ионов  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ ,  $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{CO}]^+$ ,  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{Cl}]^+$ ,  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CH}_3]^+$  и  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CH}_3-\text{CO}]^+$ .

Для масс-спектров **этокси-, пропокси-, изо-пропокси-, буюкси-, втор-буюксипроизводных** ПХБ характерно наличие пиков молекулярных ионов и общая модель их фрагментации. На первой стадии происходит отщепление молекулы алкена, для ди- и триалкоксизамещённых наблюдается их последовательный уход. При этом образуются пики ионов соответствующие моно-, ди- или тригидроксиполихлорбифенилам. Затем уходит  $\text{Cl}\cdot$  или  $\text{HCl}$ , далее отрывается  $\text{HCO}\cdot$ -группа с разрушением бензольного кольца.

В масс-спектрах **аллилоксипроизводных** ПХБ присутствуют пики молекулярных ионов максимальной интенсивности, фрагментация которых проходит по трём направлениям. По первому направлению происходит отрыв одного или двух  $\text{Cl}\cdot$ , затем  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}\cdot$ -группы и дальнейший распад. Во втором случае происходит распад, характерный для алкоксипроизводных ПХБ: отрыв аллилена с последующим последовательным отщеплением  $\text{Cl}\cdot$  и  $\text{HCO}\cdot$ -группы. В третьем случае происходит последовательный отрыв  $\text{HCO}\cdot$ -группы и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , образовавшихся вследствие перегруппировки Кляйзена. Пики ионов, характерные для всех трех направлений распада, присутствуют в каждом масс-спектре одновременно, но максимальной интенсивностью обладают пики ионов, соответствующие одному из направлений.

В масс-спектрах **2-аминоэтоксипроизводных** ПХБ молекулярные ионы отсутствуют. Первоначально происходит отрыв  $\text{Cl}\cdot$  и  $\text{HCl}$  при сохранении  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\cdot$ -группы, ионы регистрируются в виде мультиплетов, соответствующих числу оставшихся атомов хлора. Для уточнения природы получаемых продуктов зарегистрированы масс-спектры их трифторацелированных производных. В масс-спектрах всех трифторацелированных производных имеются пики молекулярных ионов слабой интенсивности, пики ионов моно- или дигидроксиполихлорбифенилов, базовые пики ионов с  $m/z$  140 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCF}_3$ ), свидетельствующие о замещении

атомов хлора оксигруппой 2-аминоэтанола, а также пики ионов с  $m/z$  69 ( $CF_3^+$ ). На рис. 4 приведены масс-спектры диаминоэтокситрихлорбифенила и его ацилированного производного.

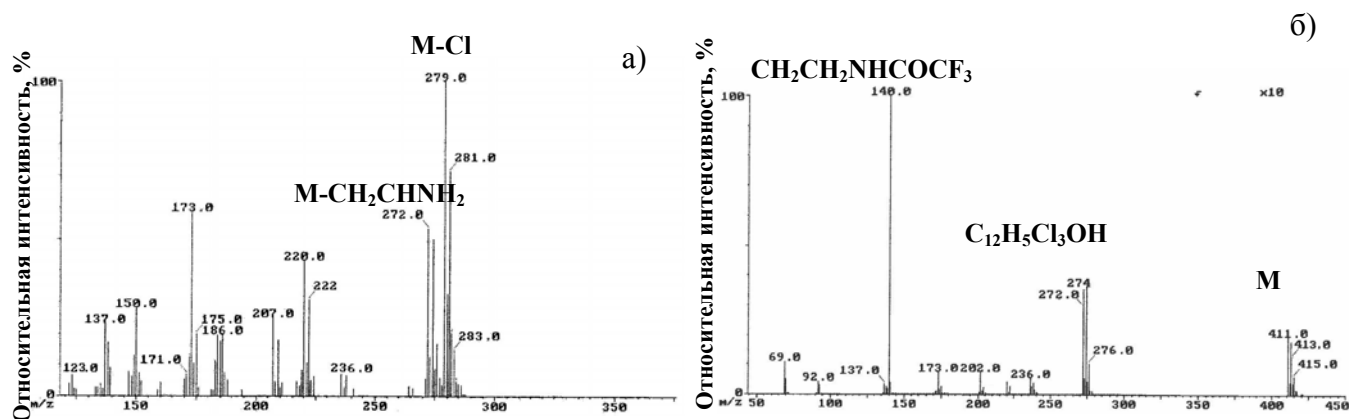
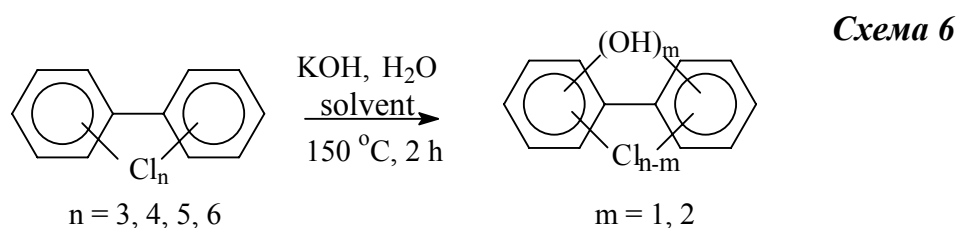


Рис. 4. Масс-спектры аминоэтокситрихлорбифенила (а) и его ацилированного производного (б).

#### Глава IV. Гидролиз и алкоголиз Совола

Данный раздел работы посвящён изучению взаимодействия Совола с KOH в среде полярных растворителей в присутствии воды или этанола. В качестве продуктов ожидалось образование гидрокси- и этоксипроизводных ПХБ с уменьшенным содержанием хлора.

Реакция Совола с KOH и водой проведена при варьировании растворителей (DMCO, диметилсульфон, сульфолан) и условий реакции. Показано, что наиболее успешно реакция проходит в DMCO, продолжительность выдержки 2 часа при 150 °C.



На хроматограмме продуктов реакции регистрируются пики исходных трихлорбифенилов и частично прореагировавших тетрахлорбифенилов. Пиков пента- и гексахлорбифенилов на хроматограмме нет. Выделяются интенсивные пики моногидроксипроизводных ПХБ. Образование гидроксихлорбифенилов подтверждено реакцией трифторацелирования.

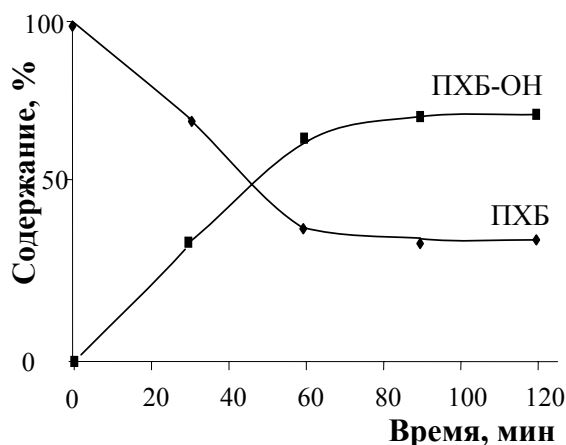
Проведено исследование гидролиза Совола в DMCO во времени. Показано, что гидролиз протекает медленнее и менее эффективно, чем алкоксилирование, подтверждены выводы о реакционной способности конгенов ПХБ. На рис. 5

показан ход реакции. В табл. 2 приведены данные по содержанию производных в продукте реакции.

**Таблица 2**

**Оценка относительного содержания продуктов реакции Совола с КОН и водой в ДМСО по интенсивностям пиков базовых ионов**

Брутто-формула	Молекулярный ион	Базовые ионы	Содержание соединений, %
$C_{12}H_7Cl_3$	256-260	256	<1
$C_{12}H_6Cl_4$	290-294	220	15
$C_{12}H_6Cl_3OH$	272-276	272, 202	10
$C_{12}H_5Cl_4OH$	306-310	308, 236	56
$C_{12}H_4Cl_5OH$	340-344	342, 272	15
$C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$	322-326	324	3



*Рис. 5. График превращений в процессе реакции Совола с водой и КОН в ДМСО.*

Изучена реакция Совола с этанолом и КОН в ДМСО. Проведена серия опытов при варьировании соотношения реагентов, температуры, продолжительности выдержки. В оптимальных условиях (150 °С, 2 часа, соотношение Совол : КОН : H<sub>2</sub>O : ДМСО составляло 1 : 4 : 16 : 20) обеспечивается наиболее полное превращение. В продуктах реакции не полностью прореагировавшие три- и тетрачлорбифенилы составляют менее 2 %, пента- и гексахлорбифенилы реагируют полностью. В качестве производных образуются этокси-, гидрокси-, гидроксидэтоксипроизводные ПХБ (до 150 индивидуальных соединений). Вид хроматограммы продуктов реакции очень сложен, практически все пики неиндивидуальны и содержат 2-4 совместно элюирующихся соединения (рис. 6а).

Для идентификации продуктов реакции были рассмотрены масс-спектры каждого хроматографического пика, в случаях совместного элюирования соединений проведено сканирование по селективным ионам, оценена относительная интенсивность пиков в масс-спектрах.

Содержание гидрокси- и гидроксидэтоксипроизводных ПХБ превышает содержание этоксипроизводных ПХБ в смеси, основными хроматографируемыми продуктами являются гидрокситетрахлорбифенилы. Этот вывод следует из результатов обработки анализируемого раствора продуктов реакции раствором NaOH, при этом гидрокси- и гидроксидэтоксипроизводные ПХБ переходят в водную

фазу, а в органическом растворителе остаются только исходные ПХБ и этоксипроизводные ПХБ (рис. 6б). Состав продуктов реакции приведён в табл. 3.

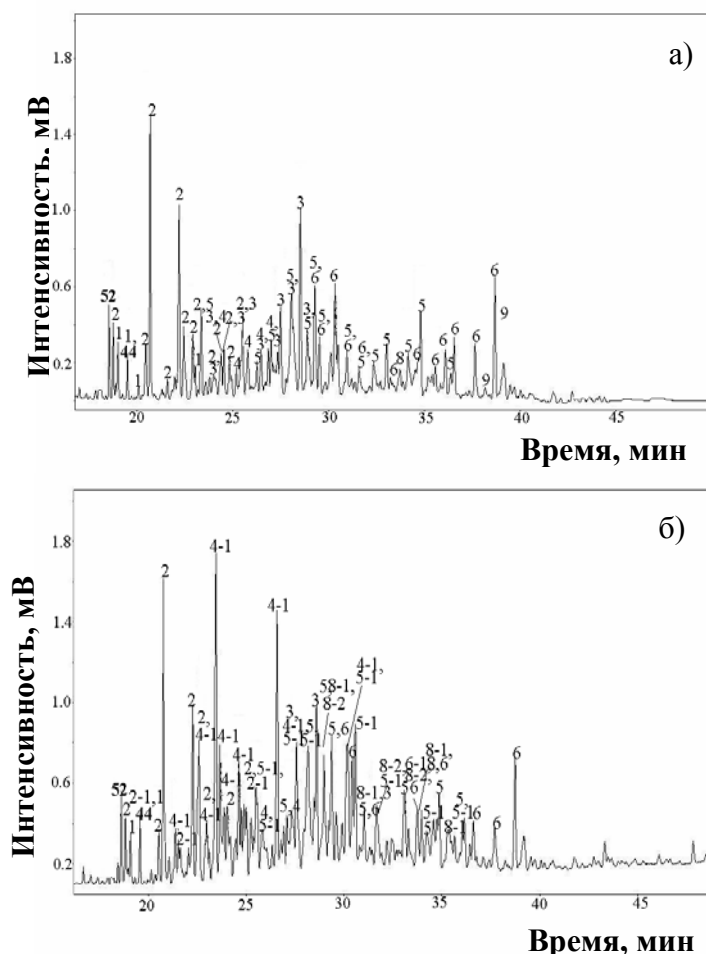


Рис. 6. Хроматограммы ГХ ПИД продуктов взаимодействия Совеола с этанолом и KOH в ДМСО:

а) продукт реакции; б) продукт реакции, обработанный раствором NaOH:

- 1 – этоксидихлорбифенилы;
- 2 – этокситрихлорбифенилы;
- 3 – диэтоксидихлорбифенилы;
- 4 – этокситетрахлорбифенилы;
- 5 – диэтокситрихлорбифенилы;
- 6 – триэтоксидихлорбифенилы;
- 8 – диэтокситетрахлорбифенилы;
- 9 – триэтокситрихлорбифенилы;
- 2-1 – гидрокситрихлорбифенилы;
- 4-1 – гидрокситетрахлорбифенилы;
- 5-1 – гидроксиэтокситрихлорбифенилы;
- 6-1 – гидроксидиэтоксидихлорбифенилы;
- 8-1 – гидроксиэтокситетрахлорбифенилы;
- 8-2 – дигидрокситетрахлорбифенилы;
- 9-1 – гидроксидиэтокситрихлорбифенилы.

\* жирным шрифтом выделены конгенеры ПХБ

При отборе проб реакционных масс и ГХ ПИД, ГХ МСД анализах установлено, что взаимодействие начинается уже при смешивании реагентов при 130 °С. При этом гексахлорбифенилы, как наиболее реакционноспособные, реагируют полностью, пентахлорбифенилы – на 80 %, три- и тетрахлорбифенилы – частично. Основными хроматографируемыми продуктами превращений на этот момент являются этокситетрахлорбифенилы. В следующие 15 мин реакции при повышении температуры до 140 °С происходит дальнейшее этоксилирование исходных ПХБ и образовавшихся этоксипроизводных. Проявляются пики триэтоксипроизводных из пента- и гексахлорбифенилов, а также пики гидрокситетрахлорбифенилов. С течением времени продолжают превращения менее реакционноспособных три- и тетрахлорбифенилов в этоксипроизводные, образовавшиеся этоксипроизводные ПХБ подвергаются дальнейшим превращениям как с образованием этоксипроизводных большей степени замещения, так и гидроксипроизводных ПХБ. Гидрокси- и гидроксиэтоксипроизводные образуются именно из этоксизамещенных ПХБ. Ход реакции показан на рис. 7. Наибольший набор продуктов наблюдался при



взаимодействии пентахлорбифенилов, пример их превращений в ходе реакции дан на схеме 7. Максимальная степень замещения атомов хлора в реакции равна трём и наблюдается для пента- и гексахлорбифенилов.

Таблица 3

Оценка относительного содержания продуктов реакции Совола с этанолом

Брутто-формула	Молекулярный ион	Базовые ионы	Содержание соединений, %	Суммарное содержание производных, %	
$C_{12}H_7Cl_3$	256-260	256	0.3	1.2	
$C_{12}H_6Cl_4$	290-294	220	0.9		
$C_{12}H_7Cl_2OC_2H_5$	266-270	238, 168	1.8	1.8	
$C_{12}H_6Cl_3OC_2H_5$	300-304	272, 202	12.4		
$C_{12}H_6Cl_3OH$	272-276	272, 202	4.4	24.7	
$C_{12}H_6Cl_2(OC_2H_5)_2$	310-314	254, 218	7.9		
$C_{12}H_5Cl_4OC_2H_5$	334-338	308, 236	1.8	61.2	
$C_{12}H_5Cl_4OH$	306-310	308, 236	25.8		
$C_{12}H_5Cl_3(OC_2H_5)_2$	344-348	316, 288	9.2		
$C_{12}H_5Cl_3(OC_2H_5)OH$	316-320	316, 288	15.0		
$C_{12}H_5Cl_2(OC_2H_5)_3$	354-358	270, 234	7.1		
$C_{12}H_5Cl_2(OC_2H_5)_2OH$	326-330	270, 234	2.3		
$C_{12}H_4Cl_4(OC_2H_5)_2$	378-382	324	1.2		10.8
$C_{12}H_4Cl_4(OC_2H_5)OH$	350-354	324	6.7		
$C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$	322-326	324	0.9		
$C_{12}H_4Cl_3(OC_2H_5)_3$	388-392	304	0.9		
$C_{12}H_4Cl_3(OC_2H_5)_2OH$	360-364	304	1.1		

Схема 7

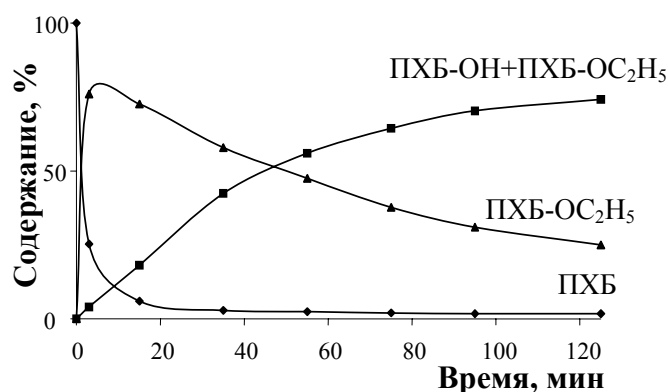
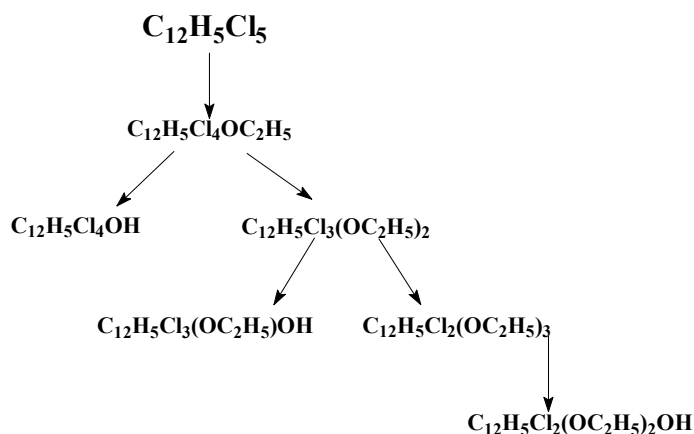


Рис. 7. График превращений в процессе реакции Совола с этанолом и КОН в ДМСО.

**Масс-спектры.** Для масс-спектров гидроксипроизводных ПХБ характерно наличие молекулярных ионов, которые в большинстве масс-спектров являются базовыми. При распаде молекулярных ионов происходит последовательный или

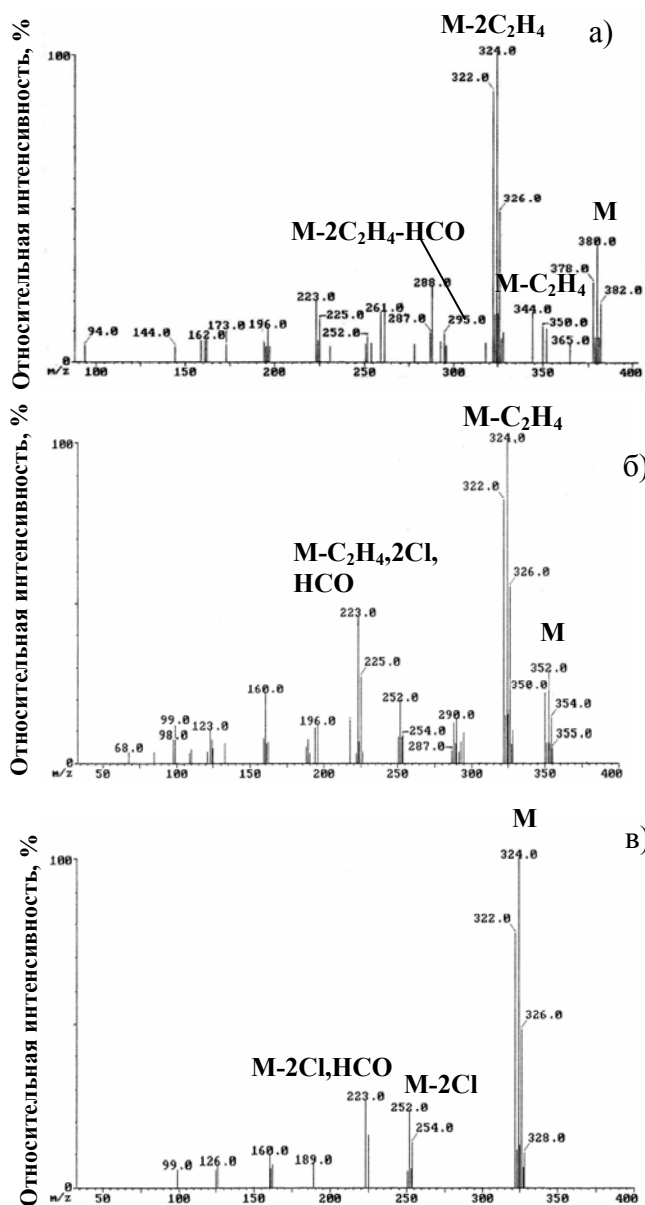


Рис. 8. Масс-спектры  
 диэтокситетрахлорбифенила (а),  
 гидроксиэтокситетрахлорбифенила (б),  
 дигидрокситетрахлорбифенила (в).

На рис. 8 приведены примеры масс-спектров этих производных.

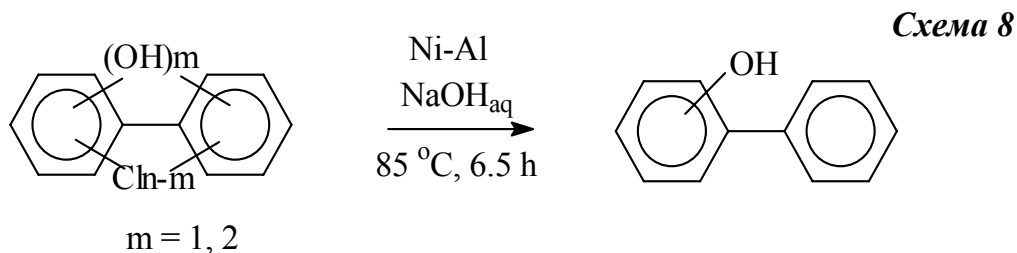
## Глава V. Восстановительное дехлорирование гидроксипроизводных полихлорированных бифенилов. Разработка методики определения массовой концентрации гидроксибифенилов в продуктах реакции

При гидролизе Совола в присутствии воды и КОН происходило замещение одного или двух атомов хлора в конгенерах ПХБ на гидроксигруппы (схема 6). Нами проведена работа по поиску путей каталитического восстановительного дехлорирования полученных гидроксипроизводных ПХБ с целью получения

одновременный уход двух Cl или HCl. Затем отрывается HCO-группа с разрывом кольца (для дигидроксипроизводных ПХБ происходит последовательный уход двух HCO-групп). Далее отрываются оставшиеся хлоры. Для масс-спектров гидроксиэтоксипроизводных ПХБ характерно наличие молекулярных ионов, распад которых характеризуется первоначальным отрывом молекул(ы) этилена, при этом регистрируется пик соответствующего иона гидроксиполихлорбифенила, как правило, обладающий наибольшей интенсивностью. Затем уходит Cl и/или HCl, группа(ы) HCO, оставшиеся хлоры.

Таким образом, для масс-спектров этокси-, гидрокси-, гидроксиэтоксипроизводных ПХБ характерны общие закономерности фрагментации молекулярных ионов.

нехлорированных гидроксифенилов. В качестве катализатора использовали сплав никеля с алюминием (схема 8).



Анализ продуктов реакции восстановительного дехлорирования показал, что основными производными являются *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеры гидроксифенила, не содержащие атомов хлора. Идентификация изомеров гидроксифенила проведена путём ГХ ПИД анализа заведомых веществ (Aldrich, Fluka) и подтверждена ГХ МСД при сравнении зарегистрированных масс-спектров с библиотечными. Таким образом, проведено полное дехлорирование исходного Совола. В связи с этим для анализа реакционных смесей, определения выхода реакции и соотношения изомеров гидроксифенила разработана методика определения массовой концентрации изомеров гидроксифенила в продуктах реакции.

Количественные расчёты проводили по методу внутреннего стандарта, в качестве которого использовали 4,4'-дифторбифенил (ГСО № 8534-2004). Рассчитаны поправочные коэффициенты изомеров гидроксифенила по градуировочным смесям. Расчёт концентраций изомеров гидроксифенила в аттестованных смесях проводили с учётом полученных поправочных коэффициентов. Аттестованные смеси готовили из заведомых веществ (Aldrich, Fluka). Метрологические характеристики погрешности методики (показатели сходимости, правильности) оценивали по аттестованным смесям изомеров гидроксифенила. По разработанной методике проведён анализ реальных продуктов дехлорирования.

Для внутреннего контроля качества результатов количественного химического анализа проведена оценка метрологических характеристик результатов измерений. В соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6-2002 основной характеристикой качества измерений является точность, основными количественными характеристиками являются показатели правильности, сходимости и воспроизводимости. В данном случае оценка показателя воспроизводимости не требуется, так как измерения

проводились в условиях повторяемости. Расчёт метрологических характеристик проведён в соответствии с МИ 2336-2002: «Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки» (табл. 4). Показатель сходимости оценивали в виде среднего квадратического отклонения результатов параллельных определений ( $S_{ac}$ ), полученных для содержаний каждого изомера в  $m$ -ной аттестованной смеси ( $\sigma_{r,m}(\Delta^{\circ})$ ) (случайная составляющая погрешности). При оценке показателя правильности определяли математическое ожидание результатов анализа ( $\Theta_m$ ), как разность между средним ( $C_m$ ) и принятым опорным значением ( $C_{ac}$ ). Затем проверяли значимость вычисленных значений  $\Theta_m$  по критерию Стьюдента ( $t_m$ ). Оказалось, что оценка систематической погрешности незначима. В этом случае показатель правильности результатов анализа рассчитывали как верхнюю и нижнюю границы, в которых неисклѳенная систематическая погрешность ( $\sigma_m(\Delta_c)$ ) находится с принятой вероятностью  $P=0.95$  ( $\pm\Delta_{c,m}$ ). Точность результатов анализа оценивали с учётом случайной ( $S_{ac}$ ) и неисклѳенной систематической составляющих погрешности и определяли как верхнюю и нижнюю границы, в которых погрешность находится с принятой вероятностью  $P=0.95$  ( $\Delta_m$ ). Рассчитывали общую погрешность результатов измерений концентраций изомеров гидроксибифенила в аттестованных смесях ( $\delta$ ), она не превышала 7 %.

Проводили ГХ ПИД анализ реальных образцов на содержание в них изомеров гидроксибифенила (рис. 9).

**Таблица 4**

**Оценка показателей сходимости, правильности, точности результатов анализа аттестованных смесей**

Изомер гидроксибифенила	$C_{ac}$ , мг/см <sup>3</sup>	$C_m$ , мг/см <sup>3</sup>	Оценка показателя сходимости результатов анализа (случайная составляющая погрешности)		Оценка показателя правильности результатов анализа (систематическая составляющая погрешности)				Оценка показателя точности результатов анализа	
			$S_{ac}$ , мг/см <sup>3</sup>	$\sigma_{r,m}(\Delta^{\circ})$ , мг/см <sup>3</sup>	$\Theta_m$ , мг/см <sup>3</sup>	$t_m$ ( $t_{табл}=2.26$ )	$\sigma_m(\Delta_c)$	$\pm\Delta_{c,m}$	$\pm\Delta_m$	$\delta$ , %
орто-	0.524	0.517	0.005	0.010	-0.007	0.46	0.014	0.028	0.030	5.80
	2.094	2.114	0.013		0.020	1.98	0.010	0.019	0.033	1.56
мета-	0.483	0.478	0.009	0.017	-0.005	0.40	0.014	0.026	0.033	6.90
	2.019	2.003	0.022		-0.017	1.47	0.011	0.022	0.050	2.50
пара-	0.509	0.488	0.008	0.019	-0.021	1.46	0.014	0.028	0.032	6.56
	2.036	2.059	0.025		0.023	1.92	0.012	0.023	0.055	2.68

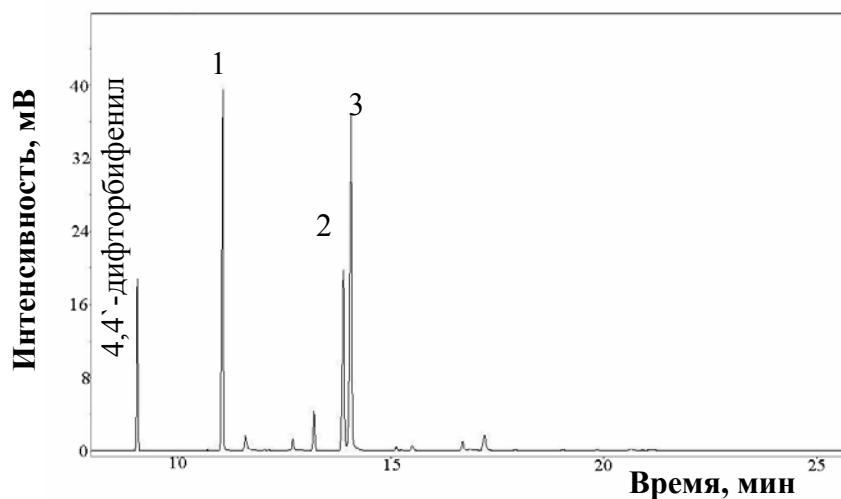


Рис. 9. Хроматограмма ГХ ПИД продуктов реакции восстановительного дехлорирования: 1 – орто-гидроксибифенил, 2 – мета-гидроксибифенил, 3 – пара-гидроксибифенил.

Концентрации изомеров определяли с учётом рассчитанных поправочных коэффициентов. Суммарное содержание изомеров гидроксибифенила в предоставленных образцах составило 70-80 % (*орто*- 25 %, *мета*- 17 %, *пара*- 30 %). Остаток – неидентифицированные продукты, полученные, по-видимому, в результате сшивки (известно арил-арильное сочетание в присутствии металлов).

## ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Исследованы реакции химической модификации конгенов ПХБ, входящих в техническую смесь Совол. С привлечением методов газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии установлен качественный и количественный состав продуктов, изучен ход реакций. Оценена реакционная способность конгенов ПХБ.
2. Показано, что при нитровании Совола образуются динитротетрахлорбифенилы, моно- и динитропента- и гексахлорбифенилы. Выявлено два типа фрагментации молекулярных ионов в масс-спектрах моно- и динитропроизводных ПХБ. Восстановление нитропроизводных происходит в соответствующие аминопроизводные ПХБ. Фрагментация молекулярных ионов аминопроизводных ПХБ однотипна.
3. Впервые исследовано взаимодействие Совола с алкоголями натрия (метилатом, этилатом, пропилатом, *изо*-пропилатом, бутилатом, *втор*-бутилатом, *трет*-бутилатом, аллилатом). Показано, что в каждом случае образуются сложные смеси производных при замещении одного, двух, трёх атомов хлора в различных положениях конгенов ПХБ. Регистрируется до 9 типов алкоксипроизводных ПХБ. Увеличение длины и разветвлённости алкоксильного радикала уменьшает степень функционализации изомеров ПХБ. В реакции с 2-аминоэтилатом калия образуются, в

основном, моно-2-аминоэтоксизамещённые ПХБ, замещение проходит по оксигруппе.

4. Изучен гидролиз Совола водным раствором КОН в апротонных биполярных растворителях. Гидролиз проходит более медленно и менее эффективно, чем алкоксилирование. Преимущественно идёт замещение одного атома хлора на гидроксигруппу.

5. Впервые изучено взаимодействие Совола с этанолом и КОН в ДМСО. Установлено, что на первом этапе происходит быстрое замещение одного атома хлора на этоксигруппу, а затем идёт либо дальнейшее этоксилирование, либо образование гидрокси- и гидроксиэтоксипроизводных ПХБ. Идентифицировано 15 типов производных при замещении одного, двух, трёх атомов хлора в три-, тетра-, пента-, гексахлорбифенилах. Показаны особенности масс-спектров производных ПХБ и закономерности фрагментации.

6. Отмечается одинаковая тенденция в исследованных реакциях нуклеофильного замещения: уменьшение реакционной способности при переходе от гекса- к трихлорбифенилам. Конгенеры ПХБ, имеющие три атома хлора в одном кольце, один из которых находится в *пара*-положении, и атом хлора в *пара*-положении второго кольца, обладают наибольшей реакционной способностью.

7. Изучено гидродехлорирование полученных гидроксипроизводных ПХБ с использованием катализатора - сплава никеля с алюминием. В результате реакции образуется смесь *орто*-, *мета*-, *пара*-изомеров гидроксибифенила.

8. Разработана методика определения массовой доли изомеров гидроксибифенила по методу внутреннего стандарта в продуктах реакции гидродехлорирования гидроксипроизводных ПХБ. Оценены метрологические характеристики методики.

### **Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

#### ***Статьи:***

1. Забелина О.Н., Горбунова Т.И., Первова М.Г., Кириченко В.Е., Запевалов А.Я., Салоутин В.И., Чупахин О.Н. Реакционная способность конгенов технической смеси полихлорированных бифенилов «Совол» с метоксидом натрия // Журн. прикл. химии. - 2004. - Т. 77. - № 9. - С. 1533-1538.
2. Забелина О.Н., Кириченко В.Е., Первова М.Г., Горбунова Т.И., Запевалов А.Я. Хромато-масс-спектрометрическое исследование 2-аминоэтоксипроизводных

полихлорированных бифенилов // Аналитика и контроль. - 2004. - Т. 8. - № 3. - С. 272-276.

3. Забелина О.Н., Ятлук Ю.Г., Кириченко В.Е., Первова М.Г., Назаров А.С., Салоутин В.И. Исследование алкокси-производных полихлорированных бифенилов методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии // Масс-спектрометрия. - 2005. - Т. 2. - № 2. - С. 139-144.
4. Забелина О.Н., Кириченко В.Е., Первова М.Г., Ятлук Ю.Г., Салоутин В.И. Изучение гидролиза полихлорированных бифенилов методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии // Аналитика и контроль. - 2006. - Т. 10. - № 1. - С. 32-38.
5. Забелина О.Н., Кириченко В.Е., Первова М.Г., Ятлук Ю.Г., Салоутин В.И. Исследование продуктов взаимодействия полихлорированных бифенилов с этанолом и гидроксидом калия в диметилсульфоксиде // Журн. прикл. химии. - 2006. - Т. 79. - Вып. 5. - С. 801-808.
6. Забелина О.Н., Кириченко В.Е., Первова М.Г., Ятлук Ю.Г., Бердюгин Ю.А. Газохроматографическое исследование продуктов гидролиза и этоксилирования смеси полихлорированных бифенилов // Актуальные проблемы органического синтеза и анализа. Сб. статей. – Екатеринбург, УрО РАН. – 2007. – С. 30-43.

***Тезисы докладов на конференциях:***

7. Кириченко В.Е., Первова М.Г., Забелина О.Н. Газохроматографическое исследование продуктов химической модификации полихлорированных бифенилов // Тез. докл. XII Российской студенческой научной конференции. Екатеринбург. - 2002. – С. 112.
8. Кириченко В.Е., Первова М.Г., Горбунова Т.И., Забелина О.Н., Запевалов А.Я., Салоутин В.И. Продукты химической переработки полихлорированных бифенилов и методы их анализа // Тез. докл. научно-практической конференции «Экологические проблемы промышленных регионов». Екатеринбург. - 2003. - С. 383.
9. Кириченко В.Е., Первова М.Г., Горбунова Т.И., Забелина О.Н., Запевалов А.Я., Салоутин В.И. Хромато-масс-спектрометрическое исследование продуктов взаимодействия полихлорбифенилов с 2-аминоэтанолом // Тез. докл. XVI Уральской конференции по спектроскопии. Новоуральск. - 2003. - С. 224.

10. Забелина О.Н., Ятлук Ю.Г., Первова М.Г., Кириченко В.Е. Обработка ПХБ алкоксидами натрия // Тез. докл. научно-практической конференции «Экологические проблемы промышленных регионов». Екатеринбург. - 2004. - С. 356-357.
11. Забелина О.Н., Бердюгин Ю.А., Первова М.Г., Ятлук Ю.Г. Превращение полихлорбифенилов в алкоксипроизводные // Тез. докл. XIV Российской студенческой конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. - 2004. – С. 333-334.
12. Забелина О.Н., Горбунова Т.И., Первова М.Г., Кириченко В.Е., Запевалов А.Я., Салоутин В.И. Взаимодействие полихлорированных бифенилов с метилатом натрия // Тез. докл. VII Молодежной научной школы-конференции по органической химии. Екатеринбург. - 2004. - С. 129.
13. Забелина О.Н., Бердюгин Ю.А., Первова М.Г., Ятлук Ю.Г. Методы алкоголиза и гидролиза ПХБ // Тез. докл. XV Российской молодежной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. - 2005. - С. 375.
14. Забелина О.Н., Первова М.Г., Бердюгин Ю.А., Кириченко В.Е. Идентификация алкокси- и гидроксипроизводных полихлорированных бифенилов // Тез. докл. VIII Молодежной научной школы-конференции по органической химии. Казань. - 2005. - С. 61.
15. Забелина О.Н., Первова М.Г., Кириченко В.Е., Ятлук Ю.Г. Хромато-масс-спектрометрическое исследование продуктов взаимодействия полихлорбифенилов с аллилатом натрия // Тез. докл. XVII Уральской конференции по спектроскопии. Новоуральск. - 2005. - С. 111-112.
16. Забелина О.Н., Первова М.Г., Кириченко В.Е., Горбунова Т.И., Запевалов А.Я., Салоутин В.И. Масс-спектрометрическое исследование нитро- и аминопроизводных полихлорбифенилов // Тез. докл. II съезда ВМСО. Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы». Москва. - 2005. ОС-8.
17. Забелина О.Н., Первова М.Г., Кириченко В.Е., Бердюгин Ю.А., Ятлук Ю.Г. Исследование продуктов реакции восстановительного дехлорирования гидроксифенилов // Тез. докл. IX Научной школы-конференции по органической химии. Москва. - 2006. - С. 158.



*Выражаю благодарность моим научным руководителям д.х.н. Салоутину Виктору Ивановичу, к.х.н. Кириченко Валентине Евгеньевне за руководство, помощь в выполнении работы и поддержку; академику Чупахину Олегу Николаевичу за внимание к работе.*

*Огромное спасибо к.х.н. Первой Марине Геннадьевне, к.х.н. Горбуновой Татьяне Ивановне, д.х.н. Ятлуку Юрию Григорьевичу за помощь и активное участие в работе.*

*Отдельная благодарность главному специалисту ФГУ «ЦЛАТИ» по Уральскому ФО Назарову Александру Сергеевичу за предоставленную возможность в проведении масс-спектрометрических измерений.*

*Большое спасибо д.х.н. Запвалову Александру Яковлевичу, к.х.н. Баженовой Людмиле Николаевне, к.х.н. Летовой Елене Борисовне, к.х.н. Чижову Дмитрию Леонидовичу, Бердюгину Юрию Александровичу за сотрудничество.*

Подписано в печать 14.06. 2007 г. Формат 60x84/16. Бумага типографская № 1.

Усл. печ. л. 1.5. Тираж 140. Заказ № 205