

Отзыв

на автореферат диссертации Т.И. Горбуновой
«Полихлорированные бифенилы в реакциях замещения»,
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук

В 70-ые годы прошлого века была установлена высокая токсичность полихлорированных бифенилов (Совол, ПХБ), широко применяемых в промышленности и наработанных в количестве более миллиона тонн. В процессе хранения ПХБ способны окисляться до еще более токсичных полихлорбензодиоксинов и полихлордибензофуранов. В 2001 году (Стокгольмская конвенция) было решено ПХБ, как стойкие органические загрязнители (СОЗ), уничтожить до 2025 года.

Однако из-за химической и термической устойчивости ПХБ известные методы их уничтожения в силу свойственных каждому из них недостатков не могут быть рекомендованы для ликвидации всех запасов ПХБ. Поэтому тема исследования, цель которого – изучение реакционной способности ПХБ в процессах нуклеофильного, электрофильного и гомолитического замещения в бензольном ядре как этапах новых путей их обезвреживания – безусловно, актуальна.

Первый раздел автореферата «Общая характеристика работы» включает обоснование актуальности исследования, его цель, новизну, практическую значимость, «основные положения, выносимые на защиту», а также данные об апробации, количестве публикаций, личном вкладе автора, структуре и объеме диссертации.

В разделе «Основное содержание» кратко перечислены вопросы, рассмотренные в главе 1 (литературном обзоре), и весьма подробно представлены результаты изучения поведения полихлорированных бифенилов в реакциях нуклеофильного (глава 2), электрофильного (глава 3) и радикального (глава 4) замещения в бензольном ядре. В главе 5 обсуждается практическое использование полученных менее токсичных производных полихлорированных бифенилов. Завершают автореферат «выводы» и внушительный список работ автора, в которых изложены основные материалы диссертации.

На первом этапе исследования квантово-химическими расчетами были найдены дескрипторы молекул каждого из 35 компонентов, входящих в состав коммерческого ПХБ «Совол». Значения дескрипторов (энергия граничных орбиталей, абсолютная химическая жесткость, глобальный индекс электрофильности, величины зарядов на атомах углерода и энергетической щели) использовались для прогнозной оценки реакционной способности молекул полихлорбифенилов. Эти оценки, в целом, были подтверждены экспериментальными данными, полученными при нуклеофильном замещении атомов хлора в реакциях с метоксидом натрия в ДМСО, 2-аминоэтанолом, ди- и триэтаноломином, с ди- и полиэтиленгликолями и с фторированными спиртами. Взаимодействие полихлорбифенилов со спиртами протекало в присутствии щелочи.

Согласно данным проведенного термодинамического моделирования, наиболее вероятным результатом реакции полихлорбифенилов с метоксидом натрия в ДМСО будет полное замещение атомов хлора на метоксигруппы. Однако экспериментально показано, что для этого недостаточно температуры до 170°C при давлении 1 атм. Но ужесточение условий, по мнению автора, недопустимо из-за возможности образования полихлордибензодиоксинов и полихлордибензофуранов.

Автор справедливо полагает, что квантово-химические расчеты для оценки реакционной способности полихлорбифенилов в реакциях электрофильного замещения (нитрование) будут крайне сложными из-за наличия в их молекулах двух ароматических циклов. При этом экспериментально подтверждено, что с увеличением количества атомов хлора в полихлорбифениле доля продуктов более глубокого нитрования снижается. С целью ассимиляции нитропроизводных полихлорбензолов они подвергались восстановлению до соответствующих аминов и алкоксилированию этиленгликолями.

Гомолистическое замещение в бензольных кольцах ПХБ изучалось по их взаимодействию с перфторацетатом калия и перфторбутиратом калия в присутствии персульфата калия, генерирующего гидроксил-радикалы. Показано, что дихлорбифенилы перфторалкилируются легче трихлорбифенилов, а компоненты ПХБ «Совол» в эти реакции не вступают.

При изучении направлений дальнейшей детоксикации продуктов нуклеофильного замещения в полихлорированных бифенилах (после снижения количества атомов хлора в молекуле) установлено, что в большей степени микробной биодеструкции подвергаются низкохлорированные бифенилы, а гидрофобные высокохлорированные – биоразлагаются в присутствии поверхностно-активных веществ (образуют устойчивую эмульсию производных ПХБ с водой) или при предварительном растворении в ацетоне с последующим внесением раствора в водную бактериальную среду.

Показано, что продукты взаимодействия технической смеси «Совол» с высшими полиэтиленгликолями и щелочью могут использоваться как эффективные присадки к промышленным маслам.

Научная новизна полученных результатов бесспорна. Впервые с помощью квантово-химических расчетов спрогнозирована реакционная способность полихлорбифенилов в реакциях нуклеофильного замещения в бензольном кольце, установлено, что полихлорбифенилы – жесткие кислоты, их взаимодействие с нуклеофилом определяет величина заряда на связанных с хлором атомах углерода; найдены атомы углерода, по которым наиболее вероятна атака нуклеофила.

Впервые термодинамическим моделированием охарактеризована реакционная способность полихлорбифенилов во взаимодействии с метилатом натрия в ДМСО и ее зависимость от степени хлорирования молекулы бифенила.

При изучении нуклеофильного замещения атомов хлора в ПХБ спиртами в присутствии щелочи установлено, что исчерпывающая конверсия низко- и среднехлорированных бифенилов достигается лишь в реакциях с неопентилгликолем.

Впервые изучено нитрование полихлорбифенилов и показано, что чем меньше атомов хлора в их молекуле, тем глубже протекает ее нитрование. Это соответствует известному факту затруднения атомом хлора (хотя и ориентанта I рода) вступления хлорбензола в реакции электрофильного замещения в его бензольном кольце.

Впервые осуществлено и изучено гомолитическое перфторалкилирование полихлорбифенилов перфторалкильными радиалами, генерированными в смеси калиевых солей надсерной, перфторуксусной или перфтормасляной кислот.

Найдена возможность последующей микробиологической деструкции синтезированных гидрокси- и алкоксипроизводных ПХБ без накопления токсичных веществ.

Практическая ценность работы в значительной степени определена ее научной новизной. Изучен и разработан метод нуклеофильного гидроксилирования и алкоксилирования полихлорбифенилов, позволяющий снизить число атомов хлора в молекулах, получать при этом менее токсичные соединения и осуществить их дальнейшую микробиологическую деградацию. Показана возможность применения таких гидроси- и алкоксипроизводных как присадок к индустриальным маслам.

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием современных методов исследований, расчетов и высоким профессионализмом диссертанта.

По прочтении реферата выполненная Т.И. Горбуновой работа предстает успешно завершенным крупным исследованием – разработкой химических основ технологии превращения полихлорбифенилов в нетоксичные или в полезные в народном хозяйстве соединения.

Тем не менее есть замечания, некоторые из которых имеют рекомендательный характер:

1. Ни одно из «основных положений, выносимых на защиту» (стр.4) не является установленным автором научным положением, а скорее названием направления или этапа исследования.

Примеры установленного научного положения:

«с увеличением количества атомов хлора в конгенерах ПХБ электрофильные свойства и жесткость хлорароматических молекул возрастают» (Выводы, стр.43);

«... при увеличении количества атомов хлора в структуре бифенила доля продуктов глубокого нитрования ... существенно снижается» (стр.30).

2. Название главы 4 «Полихлорированные бифенилы в реакциях радикального типа» не вполне соответствует содержанию, так как ее значительная часть посвящена реакциям хлорбензола.

3. Первый вывод (стр.43) представляется убедительным только относительно реакций нуклеофильного замещения: в реферате нет данных о токсичности продуктов электрофильного и гомолитического замещений.

4. Не указана использованная аналитическая аппаратура.

Замечания несколько не снижают высокой оценки диссертации, содержащей решение научной проблемы, имеющей важное социально-экономическое и хозяйственное значение, а именно, ликвидации и утилизации крупных запасов полихлорированных бифенилов – стойких органических загрязнителей (СОЗ).

Диссертация Т.И. Горбуновой соответствует шифру 02.00.03 – Органическая химия, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук.

Доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник ФГУП «ГосНИИОХТ»

____ Леонид Владимирович Каабак
07.10.2015г.

Подпись доктора химических наук, профессора Л.В. Каабака удостоверяю

Ученый секретарь

Т.А. Высоцкая