

О Т З Ы В

на автореферат диссертации Горбуновой Татьяны Ивановны
«Полихлорированные бифенилы в реакциях замещения»,
представленной на соискание учёной степени
доктора химических наук по специальности
02.00.03 – Органическая химия

Актуальность выполненной работы обусловлена необходимостью исследований химических превращений токсических техногенных полихлорированных бифенилов (ПХБ), опасных для окружающей среды, с целью разработки методов их обезвреживания, альтернативных энергозатратным и экологически не безопасным сжиганию, пиротехническим и плазменным технологиям. Из химических методов обезвреживания ПХБ наиболее развиты восстановительное дехлорирование, в первую очередь с использованием дорогостоящих катализаторов.

Перспективным представляется двухэтапный подход, когда сначала осуществляется химическая трансформация ПХБ, а затем – обезвреживание образовавшихся продуктов микробиологическими методами. В этой связи, целью данной работы было исследование реакционной способности ПХБ в процессах нуклеофильного и электрофильного замещения и в реакциях радикального типа.

Исследована реакционная способность ПХБ в реакциях нуклеофильного замещения посредством квантово-химических расчётов. Установлено, что при взаимодействии с алкоголями щелочных металлов и спиртами в присутствии щёлочи наряду с замещением хлора на алкоксигруппу наблюдается обмен атомов хлора на гидроксигруппу. В реакции с неопентилгликолем достигнута 100% конверсия ПХБ. Следует заметить, что реакции ПХБ со спиртами в присутствии NaOH проводились в ДМСО, то есть в условиях образования супероснования. Важные результаты получены при взаимодействии ПХБ (КОН-ДМСО, 110°C) с фторсодержащими спиртами (2,2,2-трифторэтанол), приведшем с высокой конверсией к фторированным алкоксипроизводным. Надо полагать, было бы интересно провести реакцию ПХБ с фторидом калия в ДМСО с целью выяснения перспективы нуклеофильного замещения хлора на фтор с получением менее токсичных и с лучшими практическими свойствами фтормодифицированных ПХБ. Кстати говоря, электрофильное нитрирование ПХБ позволило бы увеличить активность хлора к нуклеофильному замещению под действием KF.

С целью выяснения перспектив реакций радикального типа для обезвреживания техногенных ПХБ автором исследовано взаимодействие моно-, ди-, три-, тетра- и пентахлорбензолов, а также моно-, ди- и трихлорбифенилов с калийной солью перфтормасляной кислоты в присутствии персульфата калия. Установлено, что с увеличением степени хлорирования реакционная способность (конверсия) хлорпроизводных бензола и бифенила понижается, а основными продуктами являются (поли)фторалкилированные производные. Результаты взаимодействия смеси «Трихлорбифенил» с $C_3F_7CO_2K$ в присутствии $K_2S_2O_8$ аналогичны полученным для ди-, три- и тетрахлорбензолов и ди- и трихлорбифенилов, что подтверждает состав смеси в основном из ди- и трихлорбифенилов. Попытки вовлечь аналогичное превращение техническую смесь ПХБ марки «Совол» оказались безуспешными.

Показано, что полученные в условиях нуклеофильного замещения водорастворимые и нерастворимые в воде производные технических ПХБ марки «Совол» подвергаются микробиологической деградации до нетоксичных соеди-

нений. Среди полученных алкокси- и гидроксипроизводных ПХБ найдены соединения, не обладающие острой токсичностью, которые могут найти применение в качестве присадок к индустриальным маслам.

В заключение следует отметить, что автором выполнено большое, практически значимое исследование. Получены ценные научные результаты по реакционной способности полихлорбифенилов в реакциях нуклеофильного, электрофильного и радикального замещения. При этом активно использованы квантово-химические расчёты и термодинамическое моделирование на примере индивидуальных полихлорбифенилов, синтезированных по реакции Гомберга-Бахмана-Хея. Идентификация компонентов реакций ПХБ проведена путём сканирования каждого пика хроматограмм в условиях ГХ-МС по полному ионному току в диапазоне масс 20-1000 а.е.м.

Таким образом, выполненное исследование характеризует высокая достоверность полученных результатов, правомочность выводов. По теме диссертации опубликовано 19 статей в рецензируемых журналах, получено 3 патента РФ, её результаты представлены на 10 конференциях.

Не вызывает сомнения, что диссертация Горбуновой Татьяны Ивановны соответствует требованиям п.9 Положения о присуждении учёных степеней, предъявляемым ВАК РФ к докторским диссертациям, а автор заслуживает присуждения искомой учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Одинокое Виктор Николаевич,
доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник лаборатории
органического синтеза ФГБУН Института
нефтехимии и катализа РАН

18.09.2015г.

Джемилев Усеин Меметович,
член-корр. РАН, д.х.н., профессор,
директор ФГБУН Института
нефтехимии и катализа РАН

Адрес организации: 450075, Уфа, проспект Октября, 141
e-mail: ink@anrb.ru; тел.: (347)2842750

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимии и катализа РАН

Подписи В.Н. Одинокоева и У.М. Джемилева заверяю:
Ученый секретарь ИНК РАН

к.х.н., с.н.с.

А.Ю. Спивак