

О Т З Ы В

на автореферат диссертации Горбуновой Татьяны Ивановны "Полихлорированные бифенилы в реакциях замещения", представленной к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Тематика диссертационной работы Горбуновой Т.И. сосредоточена на разработке междисциплинарного подхода к проблемам обезвреживания (утилизации) полихлорированных бифенилов (ПХБ), которые относятся к стойким органическим загрязнителям (СОЗ) и подлежат уничтожению согласно Стокгольмской конвенции (2001 г.). В представленной работе главенствующее место занимают исследования химических методов предподготовки токсичных ПХБ для последующего обезвреживания в условиях микробиологической деструкции. Литературные данные показывают, что наиболее развитой областью химической модификации ПХБ являются реакции восстановительного дехлорирования, эффективное протекание которых зависит от природы катализатора. Другие типы химических превращений ПХБ и родственных соединений (конгенеров) либо слабо изучены, либо упоминания о них в литературе отсутствуют. В этой связи рассмотрение в диссертационной работе Горбуновой Т.И. реакционной способности конгенеров ПХБ в неизученных ранее химических взаимодействиях как стадии предподготовки для последующей утилизации является **актуальным и своевременным**. Актуальность представленных исследований заключается и в том, что время для уничтожения имеющихся в РФ запасов ПХБ, по условиям ратифицированной Стокгольмской конвенции, безвозвратно уходит. Сегодня эти опасные отходы только складировуются, а законодательные акты в отношении уничтожения ПХБ до сих пор не разработаны, поэтому диссертационная работа Горбуновой Т.И. является важной как альтернативный сжиганию метод обезвреживания ПХБ.

Целью диссертационной работы Горбуновой Т.И. является исследование реакционной способности конгенеров ПХБ в процессах нуклеофильного и электрофильного замещения, в реакциях радикального типа как разработка новых методов химической модификации техногенных ПХБ для их обезвреживания. Поставленная цель успешно достигается комплексным подходом автора, включающим разработку методов нуклеофильного замещения ароматически связанных атомов хлора в конгенерах ПХБ на алкоксигруппы, образованных *in situ* из одноатомных спиртов и полиолов; исследование процесса электрофильного замещения в производных ПХБ на примере реакции нитрования; изучение метода перфторалкилирования ПХБ в условиях радикального процесса в водной среде, а также исследование микробиологической деструкции и поиск практических приложений производных ПХБ. Для объяснения реакционной способности конгенеров ПХБ автором диссертационной работы уместно и логично выполнено два типа расчетов – квантово-химические и термодинамические.

Научная новизна полученных в работе результатов заключается в достижении новых фундаментальных знаний о природе конгенеров ПХБ. Установлено, что конгенеры ПХБ относятся к типу жестких кислот, а направления их взаимодействий с нуклеофилами определяются значениями зарядов на углеродных центрах ароматических связей С-С1. Подобный подход к объяснению реакционной способности конгенеров ПХБ ранее не применялся. В работе акцентируется внимание на фактах, что наряду с протеканием обмена атомов хлора на алкоксигруппы в результате взаимодействия ПХБ со спиртами в присутствии щелочей побочным процессом является гидроксирование ПХБ, что способствует повышению гидрофилизации всей смеси продуктов. Данное обстоятельство является важным для последующей бактериальной деструкции, протекающей в водной среде.

С помощью термодинамического моделирования (ТДМ) впервые проведено исследование реакционной способности конгенеров ПХБ во взаимодействии с метоксидом натрия в среде ДМСО в интервале температур от 0 до 170 °С при общем давлении 1 атм.

Согласно ТДМ наиболее вероятными продуктами здесь являются соединения исчерпывающего метоксилирования конгенов ПХБ. Эти результаты не совпадают с экспериментальными данными, на основании чего автором обобщается, что квантово-химические расчеты можно использовать более продуктивно, чем термодинамические.

В диссертационной работе Горбуновой Т.И. впервые исследовано нитрование конгенов ПХБ с количеством атомов хлора от 1 до 6, и установлено, что в условиях полной конверсии возможно получение от моно- до тетранитропроизводных. Показано влияние расположения атомов хлора в низкохлорированных производных ПХБ на результат нитрования.

Кроме того, изучены радикальные процессы ПХБ под действием калийной соли перфторкарбоновой кислоты в присутствии персульфата калия в водной среде. Реакционная способность ПХБ сравнена с соответствующими полихлорбензолами. Показано, что основными продуктами в данных реакциях являются (поли)перфторалкилированные хлорароматические соединения. Отметим, что такое введение перфторалкильных заместителей в молекулы ароматических соединений является нестандартным, поскольку осуществляется в водной среде и в открытой системе.

В диссертационной работе впервые показана принципиальная возможность деструкции смеси 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.

Практическая значимость работы определяется вкладом автора в развитие новых технологий обезвреживания конгенов ПХБ комбинацией двух методов – химического и микробиологического. Все рассмотренные в работе химические взаимодействия выполнены не только на модельных соединениях, но и с применением реально существующих технических смесей ПХБ марок «Совол» и «Трихлорбифенил», что показывает высокую практическую ценность исследования. В диссертационной работе Горбуновой Т.И. также установлен факт отсутствия острой токсичности некоторых смесей алкокси- и гидроксипроизводных технических ПХБ марки «Совол», что позволило применить их в качестве присадок к индустриальным маслам, которые способствуют ресурсосбережению.

Диссертантом выполнена солидная экспериментальная работа по синтезу новых производных ПХБ. Обработка полученных результатов проведена с использованием высокочувствительных методов – газовой хроматографии и масс-спектрометрии (ГХ-МС). Поскольку все реализованные процессы с участием ПХБ в интервале температур до 200 °С, определенном автором как оптимальный, протекали неселективно, метод ГХ-МС является самым эффективным инструментом для идентификации производных ПХБ, а результаты представленных исследований можно считать вполне достоверными.

Горбуновой Т.И. корректно сделаны все ссылки на соавторов диссертационной работы, вклад автора является решающим. Выводы по работе полностью соответствуют содержанию и результатам, описанным в автореферате. Автореферат диссертационной работы Горбуновой Т.И. дает полное представление о высоком уровне исследований, он написан грамотно и понятно для понимания неспециалистом в области химии хлорароматических соединений. По материалам диссертационной работы имеется достаточное число публикаций.

После чтения автореферата имеются замечания и вопросы:

1. в своей работе автор показывает три принципиальных направления химической функционализации производных ПХБ: реакции нуклеофильного и электрофильного замещения, а также процессы радикального типа. Вместе с тем, микробиологическая деструкция производных ПХБ исследована только на соединениях, синтезированных в результате нуклеофильного замещения. Уместной в работе была бы демонстрация бактериальной деструкции производных из каждого раздела диссертационной работы, в том числе, нитропроизводных и перфторалкилированных производных ПХБ;

2. какие химические взаимодействия ПХБ, неисследованные в работе, автор считает перспективными?

Приведенные выше замечания не имеют принципиального характера и не снижают ценности полученных автором результатов.

В целом, диссертационная работа Горбуновой Татьяны Ивановны является законченным научным исследованием, по своему объему, научной новизне и практической значимости соответствует всем требованиям п. 9 раздела II «Критерии, которым должны отвечать диссертации на соискание ученых степеней» Положения о присуждении ученых степеней ВАК РФ, а ее автор заслуживает присуждения искомой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия за значительный теоретический вклад в развитие химии полихлорароматических соединений и принципов экологической химии.

Осипов Сергей Николаевич,

доктор химических наук,
заведующий лабораторией
экологической химии (№ 126)
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института
элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
(ИНЭОС РАН)

Осипов С.Н.

119991, Россия, ГСП-1, г. Москва,
В-334, ул. Вавилова, д. 28.
Тел.: +7 (499) 135-18-73
e-mail: osipov@ineos.ac.ru

Чкаников Николай Дмитриевич,

доктор химических наук,
заведующий лабораторией
физиологически активных фторорганических
соединений (№ 115)
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института
элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
(ИНЭОС РАН)

Чкаников Н.Д.

119991, Россия, ГСП-1, г. Москва,
В-334, ул. Вавилова, д. 28.
Тел.: +7 (499) 135-64-89
e-mail: nchkan@ineos.ac.ru

Подписи Осипова С.Н. и Чканикова Н.Д. заверяю:
Ученый секретарь ИНЭОС РАН, д.х.н.:



Любимов С.Е.