

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Горбуновой Татьяны Ивановны «ПОЛИХЛОРИРОВАННЫЕ БИФЕНИЛЫ В РЕАКЦИЯХ ЗАМЕЩЕНИЯ», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия

Оценка актуальности темы диссертационного исследования.

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) занимают особое место среди произведенных в больших масштабах химических соединений. Широкому применению технических смесей ПХБ способствовали их уникальные физико-химические свойства (теплофизические и диэлектрические). Однако, было выявлено токсическое воздействие ПХБ на биосферу, глобальный характер загрязнения, а также высокая стойкость ПХБ к химическому и биологическому разложению. С 90-х годов производство ПХБ запрещено, и в соответствии со Стокгольмской конвенцией 2001 г. имеющиеся запасы смесей ПХБ к 2025 г. должны быть уничтожены. Уже несколько десятилетий ведется поиск наиболее эффективных и рациональных путей утилизации ПХБ, но до сих пор технологически разработанным способом является сжигание ПХБ и ПХБ-содержащих материалов. Наиболее перспективными считаются разнообразные химические методы преобразования ПХБ в экологически безопасные и практически полезные продукты. В связи с этим диссертационная работа Горбуновой Т.И., посвященная разработке новых методов химической модификации техногенных полихлорбифенилов для их утилизации, представляется актуальной и востребованной.

Актуальность работы подтверждается ещё и тем, что она выполнялась в соответствии с планом научно-исследовательских работ Института органического синтеза УрО РАН 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). Кроме того, работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 01-03-96447-а_р, № 08-03-99045-офи_р).

Степень обоснованности научных положений, выводов и практических рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Обоснованность научных положений, выводов и практических рекомендаций, сформулированных в диссертации, подтверждается масштабностью применения разработанных автором методов химической функционализации конгенов ПХБ на основе реакций нуклеофильного и электрофильного замещения, реакций радикального типа, а также систематизацией большого количества экспериментальных данных, приводящих к снижению содержания атомов хлора в молекулах ПХБ.

Достоверность и новизна результатов.

Впервые посредством квантово-химических расчетов охарактеризована реакционная способность конгенов ПХБ во взаимодействиях по механизму нуклеофильного замещения. Установлено, что конгены ПХБ относятся к типу жестких кислот, а их взаимодействия с нуклеофилами являются зарядово контролируемыми.

Большой научный и практический интерес представляют результаты исследования взаимодействия конгенов ПХБ с нуклеофильными реагентами (алкоголями и спиртами в присутствии щелочи). Установлено, что, кроме основного процесса замещения ароматически связанных атомов хлора на алкоксигруппы, конкурирующим процессом является обмен атомов хлора на гидроксигруппу. Показано, что исчерпывающая конверсия низко- и среднехлорированных конгенов ПХБ возможна при взаимодействии с неопентилгликолем в присутствии щелочи.

К серьезным успехам можно отнести обнаруженную автором в реакциях нитрования ПХБ обратную зависимость количества введенных электрофильных групп от количества атомов хлора в исходных полихлорбифенилах.

Впервые изучены радикальные процессы конгенов ПХБ с солями перфторкарбоновых кислот в присутствии персульфата калия в водных средах, приводящие к преимущественному образованию продуктов (поли)перфторалкилирования. Среди прочих успехов хочется отметить обнаруженное диссертантом снижение конверсии конгенов ПХБ в условиях радикальной реакции в ряду монохлор- > дихлор- > трихлор- >тетрахлорбифенилы, что соответствует аналогичному ряду для полихлорбензолов.

Значимость результатов диссертационной работы для науки и практики.

Научная значимость полученных соискателем – Горбуновой Татьяной Ивановной – результатов связана с разработкой новых технологических схем эффективного обезвреживания токсичных ПХБ. Разработаны методы получения водорастворимых и нерастворимых в воде производных технических ПХБ марки «Совол», которые 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.

Оценка содержания диссертации, её завершенность, подтверждение публикаций автора.

Во введении соискателем показана актуальность рассматриваемой темы, сформулирована главная цель работы, предложены пути её достижения. В литературном обзоре (глава 1), написанном достаточно логично, автором продемонстрировано хорошее знание имеющейся на сегодняшний день информации по химическим методам превращений полихлорированных бифенилов, дано наглядное представление о современном уровне рассматриваемых проблем, как в области дехлорирования ПХБ, так и об особенностях окислительных и электрохимических методов модификации ПХБ, а также электрофильного замещения ПХБ. Анализ литературных данных позволил автору сделать заключение о необходимости применения совокупности нескольких методов для полной деструкции ПХБ. На сегодняшний день требуются либо замкнутые циклические процессы, позволяющие многократно воздействовать на

ПХБ и их производные до полного удаления атомов хлора, либо комбинация нескольких методов, преследующих ту же цель.

Главы 2-4 диссертации посвящены обсуждению собственных результатов, являются логичным продолжением литературного обзора и полностью отражают весь ход проделанной работы и выводы по диссертации. Глава 5 содержит предложения автора по микробиологической деструкции производных ПХБ и их прикладного значения. Экспериментальная часть демонстрирует методы, предпринятые для выполнения поставленной цели. Продукты реакций исследовались с использованием газо-жидкостной хроматографии, высокоэффективной жидкостной хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, ИК спектрометрии, элементного анализа.

Диссертационная работа Горбуновой Т.И. представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком теоретическом уровне, на базе большого экспериментального материала, качественно оформлена и производит благоприятное впечатление.

Полученные результаты ею тщательно проанализированы, систематизированы и обобщены. Опубликованные материалы в полном объеме раскрывают и передают содержание диссертации: опубликованы 18 статей в журналах из перечня ВАК РФ, 1 монография и 1 глава в монографии; также результаты исследований представлены в сборниках и сборниках тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях (31 работа). Представленные публикации в научных журналах позволяют сделать вывод о том, что основные результаты работы знакомы научной общественности. Автореферат диссертации в целом отражает суть проделанной работы.

Принципиальных замечаний по работе нет. Однако необходимо обозначить неточности, встречающиеся в работе и высказать замечания и пожелания:

1. На стр. 140 диссертационной работы отмечается, что «Увеличение длины цепи ПЭГ способствует снижению его жесткости как основания...». Не совсем понятно, за счет чего меняется жесткость ПЭГ как оснований. Это утверждение требует дополнительных пояснений.

2. При нитровании полихлорированных бифенилов в качестве продуктов реакции автор указывает только нитропроизводные ПХБ, однако в указанных условиях помимо нитрования возможны различные окислительные процессы.

Автор проводит идентификацию продуктов реакции только с использованием ГХ-МС. Что можно сказать о продуктах окисления при нитровании ПХБ?

3. Хроматограммы продуктов бактериальной деструкции (рис. 5.1 стр. 194, 5.2 стр. 196) представлены без внутреннего стандарта, который показал бы действительное отсутствие смеси полихлорбифенилов. Приведенные на рисунках хроматограммы могут получиться и при неудачном введении пробы.

Указанные замечания ни в коей мере не снижают ценности и значимости выполненных исследований.

Заключение о соответствии диссертации и автореферата требованиям, установленным Положением о порядке присуждения учёных степеней.

Таким образом, диссертационная работа Горбуновой Татьяны Ивановны «Полихлорированные бифенилы в реакциях замещения», представленная на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия по актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, согласно пунктам 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842), а также соответствует отрасли науки – Химические науки. Автор диссертационной работы – Горбунова Татьяна Ивановна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Официальный оппонент
Директор Института химии Коми НЦ УрО РАН,
член-корр. РАН, профессор,
доктор химических наук



Александр Васильевич

Институт химии Коми НЦ УрО РАН
167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 48
тел. 8(8212) 218477, e-mail: kutchin-av@chemi.komisc.ru

14.10.2015 г.