

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.

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) – соединения, обладающие ценными теплофизическими и диэлектрическими свойствами, производились химической промышленностью с конца 20-х г.г. прошлого столетия и в течение нескольких десятилетий широко использовались в качестве диэлектриков, в частности, в составах трансформаторных масел. Лишь через 50 лет было установлено, что соединения этого типа чрезвычайно токсичны, обладают длительным периодом полураспада (т.е. относятся к категории так называемых «стойких органических загрязнителей») и способны превращаться при эксплуатации в еще более токсичные полихлордибензодиоксины и полихлордibenзофураны. О серьезности вызываемой ими опасности говорит тот факт, что в 2001 г. в Стокгольме большой группой стран была подписана международная конвенция (впоследствии ратифицированная Россией), предусматривающая прекращение эксплуатации и уничтожение имеющихся запасов этих соединений до 2025 года. Исследования по поиску наиболее эффективных путей уничтожения ПХБ ведутся уже более трех десятилетий. Из предложенных к настоящему времени физических, химических, электрохимических, микробиологических и ряда других способов утилизации промышленных смесей ПХБ, химические способы являются одними из наиболее перспективных. Однако они тоже имеют недостатки, к которым относятся энергозатратность и токсикологическая опасность процессов, высокая стоимость требуемых реагентов и некоторые другие, которые, учитывая масштабы проблемы (утилизации подлежит более 1 млн. тонн ПХБ), являются весьма серьезными. В связи с этим, диссертационная работа Т.И. Горбуновой, посвященная разработке простых и эффективных способов химической утилизации ПХБ, безусловно, является актуальной и важной.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, выводов, списка литературы и двух приложений. В первой главе рассмотрены литературные данные об известных химических превращениях ПХБ. Литературный обзор носит

аналитический характер и содержит 129 ссылок на оригинальных публикаций, связанных с темой диссертации. В главах 2-4 изложены полученные автором результаты теоретического и экспериментального изучения реакций конгенов ПХБ с нуклеофилами, электрофилами и источниками свободных радикалов. Глава 5 посвящена микробиологической деградации и анализу возможных направлений практического применения производных ПХБ. В главе 6 описаны экспериментальные методы, использованные в ходе проведения исследования.

Диссертант начал свое исследование с прогноза реакционной способности различных конгенов ПХБ методами квантовой химии. Расчеты проводились в приближении теории функционала плотности в базисе RB3LYP\6-31G(d) в газовой фазе. Рассчитанные значения энергий граничных орбиталей, абсолютной химической жесткости (η) и индексов электрофильности (ω) показали, что активность конгенов ПХБ в реакциях нуклеофильного замещения должна возрастать с увеличением числа атомов хлора в их молекулах. Это предположение было подтверждено затем экспериментально реакциями смесей ПХБ с алкоголями различных спиртов и полиолов, в том числе метанола, моно-, ди- и триэтаноламинов, полиэтиленгликолей, 2,2-диметил-1,3-пропандиола, триметилпропана и фторсодержащих спиртов. В частности, было установлено, что при обработки смеси три-, тетра-, пента-, гекса- и гептахлорбифенилов алкогелем 2,2-диметил-1,3-пропандиола в предложенных условиях в реакцию вступают все конгены ПХБ.

Автором предложен новый интересный подход к химической утилизации ПХБ, основанный на реакции их электрофильного нитрования серно-азотными смесями. Процесс нитрования не приводит к уменьшению количества содержащихся в молекуле ПХБ атомов хлора. Однако вводимые при этом нитрогруппы значительно повышают электрофильность молекулы, что дает возможность проводить ее более глубокое дехлорирование под действием алкогелей моно-и диэтиленгликоля.

Особенностью данной диссертационной работы, отличающей ее от большинства других исследований в области органической химии, является то, что объектами исследования в ней являются, как правило, не индивидуальные модельные соединения, а подлежащие утилизации реальные промышленные смеси

ПХБ, в том числе известные под торговыми марками «Совол» и «Трихлорбифенил». Химические превращения таких систем значительно осложняются их многокомпонентностью и необходимостью точного определения состава как самих смесевых ПХБ, так и еще более многочисленных продуктов их превращений. Диссертанту удалось решить эту проблему путем комбинированного применения методов газовой хроматографии и масс-спектрометрии. В результате были получены надежные данные о брутто-составе продуктов превращений и типах содержащихся в них функциональных групп и созданы научные основы новых процессов химической утилизации токсичных ПХБ.

Важно, что проведенные токсикологические испытания на лабораторных животных (крысах) показали, что некоторые из полученных с помощью исследованных реакций материалов, в отличие от исходных ПХБ, имеют низкую токсичность ($LD_{50} > 5200$ мг/кг) и являются малоопасными продуктами (4 класс опасности).

Более того, в работе впервые продемонстрирована возможность биологической деградации смесей, полученных в результате частичного химического дехлорирования ПХБ полиэтиленгликолем или аминоэтанолом в присутствии щелочи. Оказалось, что выделенный из почвы бактериальный штамм *R. wratislaviensis* КТ112-7 подвергает глубокому разложению полученные химическим путем смеси С19 и С20 и не вступившие в реакцию с алкоголями ПЭГ конгенеры. Разработанные методики биологической деградации, по-видимому, можно использовать и для детоксикации других типов техногенных ПХБ.

В диссертации предложен способ возможного практического применения продуктов химического дехлорирования ПХБ в качестве добавок, улучшающих трибологические свойства индустриальных масел (увеличение нагрузки сваривания и уменьшение диаметра пятна износа), что свидетельствует о практической значимости проведенного исследования.

Тем не менее, диссертационная работа не лишена некоторых недостатков:

1. Не совсем понятно, в какой степени результаты квантово-химических и термодинамических расчетов конгенов ПХБ коррелируют с

экспериментальными данными, полученными в реакциях ПХБ с MeONa, которые, как правило, протекают не селективно.

2. Автор не указывает, учитывалось ли влияние растворителя при моделировании взаимодействия смеси «Совол» с MeONa в среде ДМСО (стр. 113).
3. Утверждается (стр. 86-87), что при взаимодействии ПХБ с MeONa «наблюдалась 100%-ная конверсия исходных соединений». Однако, по данным табл. 2.2, суммарные выходы продуктов нуклеофильного замещения составляют 32-56%. Что еще образуется в ходе этих реакций?
4. Не комментируется, почему конверсия смеси «Совол» при обработке 2-аминоэтанолом при 110°C выше (82%), чем при 140°C (40%). Такое может быть в случае обратимости реакции дехлорирования, но ведь она, с большой вероятностью, необратима.
5. На стр. 148 (1-й абзац) сообщается, что наиболее интенсивными пиками в масс-спектрах продуктов взаимодействия C13 с ТМП являются пики с m/z 519 и 553. Однако на соответствующем рис. 2.17 наиболее интенсивные пики имеют m/z 521.2 и 557.1.
6. В диссертации и протоколах биологических испытаний не указано, на какой именно линии крыс проводились токсиколого-гигиенические исследования.

Указанные замечания, однако, не затрагивают основные положения и выводы диссертации. В целом, диссертационная работа Т.И. Горбуновой является значительным по объему и важности полученных результатов исследованием, в котором предложены и развиты новые направления химической утилизации токсичных ПХБ, на основе их реакций с нуклеофилами, электрофилами и источниками свободных радикалов. Содержание диссертации соответствует специальности 02.00.03 – Органическая химия. Полученные результаты надежны, содержат элементы научной новизны и имеют значительный потенциал практического использования. Они опубликованы в монографии и 19 статьях в рецензируемых журналах (из них 18 входят в Перечень ВАК), доложены на отечественных и международных конференциях. Разработанные в ходе выполнения объекты интеллектуальной собственности защищены тремя патентами РФ.

Таким образом, диссертационная работа **Горбуновой Татьяны Ивановны** по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор – **Т.И. Горбунова** заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности **02.00.03 – Органическая химия**.

Автореферат и публикации адекватно отражают содержание диссертации.

Доктор химических наук,
профессор

Злотин Сергей Григорьевич

Заместитель директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Адрес: 119991, Москва, Ленинский просп. 47

Телефон: (499) 137-13-53

Адрес электронной почты: zlotin@ioc.ac.ru

Подпись Злотина С.Г. заверяю
Ученый секретарь ИОХ РАН



Коршевец И.К.

07 октября 2015 г.