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

Проблема уничтожения полихлорированных бифенилов (ПХБ) на сегодняшний день является крайне актуальной. Эта **актуальность** определяется тем, что они относятся к стойким органическим загрязнителям. Вопрос загрязнения окружающей среды стойкими органическими загрязнителями выделен Организацией Объединенных Наций в разряд приоритетных экологических проблем. В 2001 году была подписана международная Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях, к которой в 2011 году присоединилась Россия. Конвенция ставит своей целью не только запрещение производства и использования СОЗ, но также уничтожение или утилизацию имеющихся запасов этих веществ.

ПХБ – это класс органических соединений, который в течение 50 лет специально синтезировался в промышленных целях. Коммерческие ПХБ представляют собой сложные смеси, состоящие из 50-70 индивидуальных соединений (конгенеров). Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам – термической стабильности, высокой точке кипения, невоспламеняемости, устойчивости к химическому разложению, слабой растворимости в воде, хорошей смешиваемости с органическими растворителями и пластмассами, а также высоким диэлектрическим константам – ПХБ получили в середине прошлого столетия широкое распространение как технические продукты. Их использовали как в закрытых системах (в качестве диэлектриков в трансформаторах и конденсаторах, гидравлических жидкостей и теплоносителей), так и в открытых системах (как пластификаторы в клеях, защитные композиции в металлах, добавки к бетону, компоненты в лаках и красках, наполнители пластмасс, для изоляции электропроводов, пропитки копировальной бумаги и т.д.). Коммерческие смеси ПХБ производились в нескольких странах мира под различными торговыми марками – Арохлор (США), Фенохлор (Франция), Хлофен (ФРГ), Канехлор (Япония), Фенхлор (Италия), Делор (Чехословакия), Совол, Совтол,

Трихлордифенил, Нитросовол и Гексол (СССР). Это привело к тому, что к семидесятым годам XX века в мире было синтезировано 1.5 млн. т этих смесей.

К сожалению, выяснилось, что ПХБ в биологическом отношении являются одним из самых страшных ядов среди промышленных хлорорганических продуктов, еще более эффективным иммуно- и кератогенным экотоксикантом, чем печально известный ДДТ. Полихлорбифенилы повреждают иммунную, эндокринную, репродуктивную и нервную системы, проявляют канцерогенные свойства. Особую опасность представляет их способность к синергизму, то есть к усилению токсических свойств другого токсиканта. При этом ПХБ чрезвычайно стойки к внешним воздействиям, имеют значительную фотоустойчивость и химическую инертность, как следствие этого практически не разрушаются в природных условиях. Будучи типичными ксенобиотиками, ПХБ мало восприимчивы к действию многообразных микроорганизмов и ферментативных систем животных. Поэтому требуется разработка методов целенаправленного уничтожения этих соединений, причем не только их следов в почве и воде, но и запасов, до сих пор хранящихся на складах в концентрированном виде.

Предлагаемые на сегодня способы детоксикации ПХБ сводятся в основном к сжиганию, что не так просто, так как сжигание в обычной топке приводит к образованию больших концентраций гораздо более опасных продуктов неполного окисления ПХБ – диоксинов. Использование же для уничтожения ПХБ сопла реактивного двигателя дорого и не обеспечивает необходимую производительность. Кроме того, системный подход к решению проблемы СОЗ, которые имеются в настоящий момент в концентрированном виде (в частности, ПХБ), предполагает отдать предпочтение методам утилизации, а не уничтожения, так как эти соединения представляют собой потенциальное сырье для химической промышленности.

Поэтому предлагаемый Т. И. Горбуновой подход – перевод ПХБ в нетоксичные химические соединения путем нуклеофильного замещения галогена на другие группы (либо непосредственно в ПХБ, либо после предварительной активации путем нитрования или полифторалкилирования исходных смесей

ПХБ) – следует признать наиболее отвечающим идее рационального природопользования.

Очень важной особенностью предлагаемых Татьяной Ивановной для утилизации ПХБ реакций гидролиза и алкоголиза является их сравнительная технологическая простота и возможность проведения процессов в стандартном оборудовании. Этим предлагаемые методы выгодно отличаются от альтернативного пути утилизации ПХБ, разработанного нами ранее – карбонилирования до поликарбоновых кислот, требующего специального оборудования и большой предварительной технологической проработки. Гидролиз же и алкоголиз, исследованные диссертанткой, могут быть реализованы на действующих химических предприятиях. Этим, на мой взгляд, обуславливается **большая практическая значимость** работы.

Для понимания и последующего объяснения реакционной способности ПХБ в исследуемых процессах были применены современные как экспериментальные, так и теоретические методы исследования. Среди таких методов следует особо упомянуть хромато-масс-спектрометрию и квантово-химические расчеты, выполненные в рамках теории функционала плотности. Сочетание этих методов позволило впервые экспериментально и теоретически определить относительную реакционную способность отдельных конгенеров ПХБ в реакциях как нуклеофильного, так и электрофильного замещения. Это составляет основную **научную новизну** исследования.

Еще одним аспектом работы, также определяющим научную новизну, является открытие реакции радикального фторалкилирования конгенеров ПХБ. Полученные в ходе изучения этого процесса данные о селективности реакции представляют значительный интерес, а сама реакция может лечь в основу нового метода утилизации этих СОЗ.

По работе имеются следующие замечания.

1. Автор пишет (стр. 83 диссертации и 7 автореферата), что «высокие значения энергетической щели показывают, что внутри каждой молекулы ПХБ происходит четкая локализация избытка электронной плотности на атомах углерода, связанных с атомами хлора, и поэтому химические реакции конгенеров ПХБ с нуклеофильными реагентами можно отнести к зарядово контролируе-

мым процессам». Это утверждение желательно пояснить. Во-первых, неясно, как величина энергетической щели связана с локализацией зарядов на отдельных атомах. Во-вторых, каким образом из этой величины можно определить, на каких именно атомах локализован заряд. И в-третьих, речь тут должна идти, вероятно, не об избытке электронной плотности, а, наоборот, об ее недостатке – ведь далее метилат-анион атакует именно эти места ароматической системы.

2. Автор предлагает в качестве дескриптора для описания относительной реакционной способности различных положений конгенеров ПХБ в реакции нуклеофильного замещения использовать величины зарядов на атомах углерода (**q**) в молекулах ПХБ. На стр. 98 диссертации приведена таблица 2.4 с некоторыми из этих значений. Некоторое неудобство вызывает то, что на страницах 92–96 диссертации этот параметр активно используется, но ссылка на таблицу 2.4 появляется лишь на стр. 96. Ее стоило дать сразу при первом упоминании этих значений. Но более важно то, что в таблице отсутствуют данные для атомов углерода, не связанных с атомами хлора. Их имело смысл привести, тогда читатель мог бы судить о значимости различий в параметре **q** для разных положений в молекуле. Тем более, это не потребовало бы никаких дополнительных вычислений, так как эти расчеты были выполнены.

3. С расчетом зарядов связан вопрос – чем вызван выбор метода расчета зарядов (с использованием теории Бейдера)? Ведь программа Gaussian позволяет вполне корректно рассчитывать натуральные заряды по методу NBO?

4. Следующее замечание также касается предложенного дескриптора реакционной способности. Это расчетная величина и, прежде чем рекомендовать ее в качестве дескриптора, желательно подтвердить корректность ее использования сравнением с экспериментальными данными. Автор приводит экспериментальные данные лишь по относительной реакционной способности различных конгенеров, но не по региоселективности нуклеофильного замещения. Для уверенного использования данного дескриптора при предсказании региоселективности необходимо провести реакцию с метилат-анионом хотя бы двух-трех отдельных конгенеров и определить структуру образующихся продуктов (какой из возможных регионзомеров является основным в каждом случае). Для реакции отдельных конгенеров трихлорбифенилов и тетрахлорбифенилов это не представляет большого труда. Тогда можно было бы с уверенностью ска-

зать, есть ли возможность использовать величину **q** для предсказания региоселективности реакции, или она может быть лишь критерием межсубстратной селективности.

5. При обсуждении реакционной способности отдельных тетрахлорбифенилов (стр. 93–95 диссертации и 12–13 а/р) встречаются спорные утверждения. С одной стороны, автор утверждает, что атомы хлора в **положениях 4(4')** должны быть более реакционноспособны, так как имеют «электроотрицательный *пара*-заместитель». Возможно, это действительно так, хотя стоило бы в данном случае отметить, что это лишь предположение. В литературе нет экспериментальных данных по региоселективности нуклеофильного замещения в ПХБ для реакций, протекающих по классическому механизму S_NAr. Но тут же автор пишет, что, по данным квантово-химического расчета, для конгенера **ПХБ 49** (2,4,2',5'-тетрахлорбифенил) должно быть более реакционноспособно ***орто*-положение**. То же следует из рисунка 2.5 (стр. 101 диссертации, он же Рис. 4 на стр. 15 а/р) и для ряда других конгенеров. Хотелось бы снять это противоречие. Там же автор утверждает, что ди-*орто*-замещенные конгенеры более реакционноспособны. Это также требует объяснения, так как с точки зрения классических представлений и стерические, и электронные факторы должны препятствовать протеканию реакции нуклеофильного замещения в *орто*-положении ортогональных ПХБ по механизму S_NAr. Конечно, всех этих противоречий можно было бы избежать, определив структуры основных продуктов метанолиза этих конгенеров (например, путем сравнения с заведомо синтезированными индивидуальными метоксипроизводными), но этого, увы, сделать не удалось.

6. В качестве одного из методов утилизации ПХБ автор предлагает взаимодействие с полиэтаноламинами в щелочной среде. При этом происходит образование полихлоргидроксипроизводных, которые могут легко образовывать в ходе внутримолекулярной реакции крайне токсичные ПХДБФ и ПХДБД. Каким образом проверялось отсутствие в реакционных смесях этих соединений?

7. В работе встречаются несколько неудачных формулировок:

– Термины «уничтожение» и «утилизация» имеют, на мой взгляд, несколько разное значение, хотя в работе используются как синонимы. Так, например,

говорить об утилизации ПХБ путем сжигания я бы не стал – утилизация предполагает какое-то полезное использование;

– На стр. 12 автореферата написано: «Трихлорированные конгенеры из состава «Совола» **C13** имеют одинаковое распределение атомов хлора по ароматическим циклам». Это вызвало недоумение, ведь невозможно поровну распределить три атома по двум ядрам. Проблема возникла потому, что в а/р исчезло продолжение этого предложения, которое в диссертации (стр. 93) полностью звучит так: «Трихлорированные конгенеры из состава «Совола» **C13** имеют одинаковое распределение атомов хлора по ароматическим циклам: два атома находятся в одном кольце, один – в другом»;

– На стр. 82 диссертации указывается, что расчеты проводили «в базисе RB3LYP\6-31G(d)». А в автореферате (стр. 12) это названо методом. И то, и другое название неудачны, так как R (restricted) можно отнести к понятию метод, B3LYP – это гибридный потенциал, а базис – это 6-31G(d). Тут же присутствует опечатка – термин «гессиан» следует писать с маленькой буквы, а не с большой.

– На стр. 85 диссертации среди перечня «способов синтеза конгенеров ПХБ реакцией арил-арильного сочетания» ошибочно упомянута реакция Соногаширы.

– При рассмотрении реакции ПХБ с МЭА (стр. 118 диссертации и стр. 21 а/р) и с ДЭА и ТЭА (стр. 120 диссертации и стр. 21 а/р) в щелочной среде все этаноламины называются слабыми основаниями. Это верно, но тут речь идет не о взаимодействии с аминами, а о взаимодействии с соответствующими алкоголятами, т.к. этаноламины сравнительно кислые спирты. Это следует и из рассмотрения структуры продуктов реакции – замещение идет атомом кислорода, а не азота.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на значимость проведенной работы, выполненной на высоком научном уровне. В целом, по сути самой работы и объему экспериментального материала диссертация Т. И. Горбуновой является законченным научным исследованием.

По теме диссертации опубликовано 55 работ, среди которых 1 монография, 1 глава в монографии, 1 обзор, 20 статей в рецензируемых журналах, в том числе 19 в журналах Перечня ВАК, 8 статей в сборниках научных трудов, ма-

териалы 21 доклада на научных конференциях различного уровня, получено 3 патента РФ. Печатные работы и автореферат полностью отражают содержание диссертации. Результаты и выводы данной работы логичны и обоснованы.

Диссертация Т. И. Горбуновой является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена научная проблема утилизации стойких органических загрязнителей – ПХБ, имеющая важное хозяйственное значение.

Таким образом, можно заключить, что диссертация Горбуновой Татьяны Ивановны «Полихлорированные бифенилы в реакциях замещения» полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям Положением о присуждении ученых степеней, утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9–14), а ее автор, Горбунова Татьяна Ивановна, несомненно, заслуживает присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Профессор кафедры физической органической химии
Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет»,
доктор химических наук, доцент Боярский Вадим Павлович

198504, Россия, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26.
Институт химии СПбГУ.

v.boiarskii@spbu.ru
Тел. +7

07.10.2015

Подпись руки Боярского В.П. заверяю
Начальник УК: Морозова
08.10.2015