

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Воликов Александр Борисович

**Синтез, свойства и применение силанольных производных
гуминовых веществ для минимизации последствий загрязнения
окружающей среды**

03.02.08 – Экология

02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2018

Работа выполнена на кафедре медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Научные руководители:

Перминова Ирина Васильевна
доктор химических наук, профессор

Пономаренко Сергей Анатольевич
доктор химических наук,
член-корреспондент РАН

Официальные оппоненты:

Офицеров Евгений Николаевич,
доктор химических наук, профессор,
декан факультета химико-фармацевтических
технологий и биомедицинских препаратов
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»

Марютина Татьяна Анатольевна
доктор химических наук,
главный научный сотрудник, заведующий
лабораторией концентрирования
ФГБУН «Институт геохимии и аналитической химии
имени В.И. Вернадского РАН»

Негребецкий Вадим Витальевич
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой химии
ФГБОУ ВО «Российский национальный
исследовательский медицинский университет
имени Н.И. Пирогова» Минздрава России

Защита состоится «26» марта 2018 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета МГУ.02.06 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991 г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: г.Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте ИАС «ИСТИНА» <http://istina.msu.ru/dissertation/92414893/>

Автореферат разослан «22» февраля 2018 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета МГУ.02.06
Кандидат юридических наук

 **Константинов Андрей Иванович**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

Гуминовые вещества (ГВ) представляют собой сложные супрамолекулярные системы, образуемые продуктами окислительной деградации компонентов биомассы: лигнинов, таннинов, пептидов, углеводов, липидов, и др. Обогащенность кислородсодержащими функциональными группами, среди которых преобладают карбоксильные и фенольные, определяет кислотный характер и макролигандные свойства ГВ. Как следствие, они способны связывать как тяжелые металлы, так и органические загрязняющие вещества. Указанные взаимодействия приводят к снижению миграционной способности и биодоступности экотоксикантов в природных средах, что определяет актуальность исследований, направленных на разработку способов использования ГВ для минимизации последствий загрязнения окружающей среды. Однако на практике применение ГВ ограничивается ролью адъювантов и «детоксикантов общего действия» при проведении мероприятий по биорекультивации и фиторемедиации загрязненных территорий. Это связано с отсутствием эффективных методов химической модификации, направленных на придание ГВ заданных функциональных свойств. Особый интерес представляет получение гуминовых производных, способных к иммобилизации на поверхности как тонко- (силикагеле, глине), так и грубодисперсных субстратов (песке) с образованием адсорбционных слоев с высокой связывающей активностью в отношении различных загрязняющих веществ. Наличие производных с указанными свойствами открывает возможность их применения для получения модифицированных сорбентов, а так же в качестве инъекционного материала для *in situ* установки проницаемых реакционных барьеров (ПРБ) с помощью наливных скважин. Такие ПРБ представляют собой высокотехнологичные инженерные сооружения, которые позволяют проводить очистку водоносных горизонтов глубокого залегания *in situ*, без выемки загрязненных пород. Кроме того, гуминовые производные с высокими адгезивными свойствами могут быть использованы в качестве вяжущих для восстановления водопрочности агрегатов в нарушенных почвах. Для получения производных с указанными свойствами ранее был предложен способ модификации ГВ путем введения алкоксисилильных групп в среде диметилформамида. Указанные производные обладали высоким сродством к кремнийсодержащим поверхностям, образуя с ними прочные силоксановые связи. Однако их существенным недостатком является несоответствие требованиям «зеленой» химии и экологической безопасности, связанное с проведением реакции в низколетучем органическом растворителе, примеси которого загрязняли конечный продукт.

Указанные обстоятельства определили важность и актуальность разработки альтернативных синтетических подходов, направленных на получение гуминовых производных с требуемыми свойствами с использованием легколетучих (полностью удаляемых из конечного продукта) органических растворителей, предпочтительно - воды. Поэтому наряду с пересмотром метода синтеза алкоксисилильных производных, был предложен новый тип производных - силанольные производные ГВ, синтез которых можно проводить в воде с использованием принципов золь-гель технологий. На момент постановки работы данный тип гуминовых производных в литературе описан не был, а все способы иммобилизации ГВ предполагали статическую сорбцию на тонкодисперсных фазах. Данные условия не могут быть реализованы в промывных системах водоносных горизонтов, сложенных грубодисперсными породами – песком и гравием. Указанные проблемы определили постановку целей и задач данной работы.

Цель диссертационной работы состояла в разработке способа синтеза силанольных производных гуминовых веществ без использования органических растворителей, исследовании сорбционной способности полученных производных на субстратах различной дисперсности во взаимосвязи со строением и изучении возможности применения силанольных производных, иммобилизованных на тонко- и грубодисперсных субстратах, для минимизации последствий загрязнения окружающей среды.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать методические подходы для синтеза силанольных производных ГВ без использования органических растворителей.
2. Изучить строение силанольных производных ГВ, полученных в различных условиях проведения реакции.
3. Изучить сорбционные свойства силанольных производных ГВ в отношении тонкодисперсных субстратов (силикагеля) в условиях статического эксперимента и установить их взаимосвязь со строением.
4. Оценить сорбционную способность силанольных производных ГВ, иммобилизованных на тонкодисперсном субстрате, в отношении экотоксикантов.
5. Разработать способ контролируемой иммобилизации силанольных производных ГВ на грубодисперсном субстрате (песке) в динамических условиях.
6. Оценить возможность применения иммобилизованных силанольных производных ГВ в качестве защитных барьеров для удаления экотоксикантов из загрязненных вод и вяжущих для восстановления водопрочности агрегатов нарушенных почв.

Научная новизна работы.

Впервые предложен и осуществлён синтез силанольных производных гуминовых веществ путем взаимодействия полианионов ГВ и аминоалкоксисиланов в водной среде с последующей твердофазной конденсацией силсесквиоксановых систем в составе продуктов реакции при нагревании в вакууме. Установлена количественная взаимосвязь строения полученных производных с сорбционной способностью на кремнийсодержащем тонкодисперсном субстрате – силикагеле – в условиях статического эксперимента.

На основании комплексного физико-химического исследования взаимодействия 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС) и гуминовых веществ в водной среде установлено, что полианионы ГВ ускоряют гидролиз АПТЭС и конденсацию образующихся аминосилантриолов с формированием системы силсесквиоксангуминовых полиэлектролитных комплексов, обладающих активной силанольной функциональностью. Впервые показано, что силсесквиоксангуминовые комплексы способны сорбироваться на кремнийсодержащих субстратах в диапазоне фрактальной размерности (D) от 2.5 до 3, тогда как при переходе во фрактал поверхности ($D > 3$) они эту способность утрачивают. Впервые установлены количественные закономерности влияния условий среды (pH , концентрация и соотношение реагентов, присутствие ионов кальция) на скорость перехода фрактал массы - фрактал поверхности для системы ССГК.

Впервые осуществлена контролируемая иммобилизация силсесквиоксангуминовых комплексов на песке в условиях динамического эксперимента без нарушения гидравлической проницаемости сорбента. Продемонстрирована взаимосвязь сорбционной способности от состава иммобилизованных производных ГВ на примере экотоксиканта с высокой миграционной способностью - диазокрасителя.

Показана принципиальная возможность применения силанольных производных ГВ для восстановления водопрочности почвенных агрегатов с целью улучшения структуры нарушенных почв.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость работы определяется установленной зависимостью между фрактальной размерностью силсесквиоксангуминовых систем (ССГС) и их способностью закрепляться на минеральных субстратах с образованием рыхлой сетки, не нарушающей поровое пространство сорбента, которая зависит от количества активных (свободных) силанольных групп в системе. Возрастание фрактальной размерности ССГС во времени, сопровождающееся переходом из фрактала массы во фрактал поверхности, было трактовано как увеличение количества силоксановых сшивок в системе и постепенным переходом из

рыхлого состояния объемной сетки (фрактал массы) в состояние сшитых жестких доменов (фрактал поверхности). Понимание указанных процессов позволило использовать фрактальную размерность, а именно, время, необходимое для перехода фрактала массы во фрактал поверхности, как важный параметр системы, определяющий ее функциональность. Данный подход можно распространить и на другие подобные системы, что определяет его общность и теоретическую значимость.

Практическая значимость работы определяется продемонстрированной возможностью использования разработанных силанольных производных гуминовых веществ в природоохранных технологиях, в частности для получения поверхностно модифицированных гибридных сорбентов и для инъекционной установки проницаемых реакционных барьеров. Особо следует отметить впервые продемонстрированную возможность получения функциональных композиций АПТЭС-ГВ смешиванием реагентов в водной среде без использования органических растворителей и нагревания. Это определяет экономичность и простоту их использования в качестве инъекционного материала при установке реакционных барьеров. Экологическая безопасность силсесквиоксангуминовых комплексов была подтверждена методом биотестирования, что показывает возможность их внесения в водоносные горизонты. Кроме того, силсесквиоксангуминовые комплексы показали высокую эффективность для восстановления водопрочных структур в нарушенных почвах, что делает возможным их применение для восстановления нарушенных земель. Полученные результаты могут быть использованы в образовательных курсах по химии природного органического вещества и природоподобным технологиям.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Возможность направленной модификации гуминовых веществ силанольными группами без использования органических растворителей как с выделением силанольных производных в качестве конечного продукта, так и путем создания интерполиэлектrolитных силсесквиоксангуминовых комплексов с активной силанольной функциональностью в водных растворах
2. Возможность иммобилизации адсорбционных слоев силанольных производных ГВ на тонкодисперсных гидроксилсодержащих субстратах (силикагеле) в водных растворах в условиях статического эксперимента
3. Применимость силанольных производных ГВ для модификации твердых тонкодисперсных субстратов с целью повышения их сорбционной способности в отношении органических экотоксикантов

4. Наличие функциональной взаимосвязи между фрактальной упорядоченностью силсесквиоксангуминовых комплексов в водных растворах и их способностью закрепляться на гидроксилсодержащих твердых субстратах
5. Возможность направленной инъекционной иммобилизации силсесквиоксангуминовых комплексов на грубодисперсном субстрате (песке) с сохранением гидравлической проницаемости в динамических условиях
6. Возможность использования инъекционного слоя гуминовых производных в качестве реакционного барьера для очистки загрязненных подземных вод (при иммобилизации на грубодисперсном субстрате – песке) и в качестве вяжущего для восстановления водопрочности почвенных агрегатов (при иммобилизации на тонкодисперсных почвенных частицах)

Соответствие паспортам научных специальностей.

Диссертация соответствует паспорту специальности 03.02.08 – Экология – по пункту 4.6 (Научное обоснование принципов и разработка методов прогнозирования, предупреждения и ликвидации последствий загрязнения окружающей среды при техногенных авариях и катастрофах на объектах легкой, текстильной, химических и нефтехимических отраслей промышленности) и специальности 02.00.03 – Органическая химия - по пункту 7 (выявление закономерностей типа «структура – свойство».) и 9 (поиск новых молекулярных систем с высокоспецифическими взаимодействиями между молекулами).

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных физико-химических методов анализа, включая спектроскопию ядерного магнитного резонанса, инфракрасную спектроскопию, малоугловое рентгеновское рассеяние, просвечивающую электронную микроскопию, атомно-силовую микроскопию, а также воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных в ходе работы.

Апробация работы.

Результаты работы были представлены в виде стендовых и устных докладов на следующих конференциях: Первая, Вторая, Третья и Четвертая международные конференции отделения СНГ международного гуминового общества (IHSS) HIT 2010, HIT-2012, HIT-2014 и HIT-2017 (Москва, Россия); Международный симпозиум "Nanomaterials and Environment", 2013, Москва, Россия; 18-th International Conference of International Humic Substances Society (IHSS), 2014, Иоаннина, Греция, 252th National conference of the American Chemical Society (ACS), 2016, San Diego, USA.

Всего по материалам диссертации опубликовано 28 печатных работ, из них 10 статей в рецензируемых научных журналах, 2 патента и 16 тезисов на российских и международных конференциях.

Исследования выполнялись при поддержке проектов РФФИ (10-03-00803А, 11-03-12177-ОФИ-М, 13-04-01853 А, 16-04-01753А) и РНФ (16-14-00167).

Личный вклад автора.

В основу диссертационной работы положены результаты, полученные лично автором или при его участии в период с 2011 по 2017 гг. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач, разработке экспериментальных методик и проведении экспериментов, а также в анализе и обработке полученных данных.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Материал диссертации изложен на 157 страницах, содержит 22 таблицы и 77 рисунков. Список цитируемой литературы включает 212 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулированы цель и основные задачи исследования, а также обоснована актуальность проводимых исследований и представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации приводится обзор имеющейся литературы по структуре гуминовых веществ (ГВ) в контексте их рассмотрения как многокомпонентной системы, образуемой продуктами деградации лигнинов, таннинов, углеводов, липидов, входящих в состав биомассы. Особое внимание уделено реакционной способности ГВ, их связывающим свойствам в отношении неорганических и органических экотоксикантов, которые указывают на перспективность применения ГВ для минимизации последствий загрязнения окружающей среды, в частности, для очистки загрязненных подземных вод путем инъекционной установки проницаемых реакционных барьеров (ПРБ). Далее рассматриваются существующие методы иммобилизации ГВ на минеральных поверхностях, подчеркнуты их недостатки и показана актуальность разработки новых функциональных производных на основе ГВ. Затем подробно разбираются строение и свойства функциональных алкоксисиланов, которые позиционируются как наиболее перспективные модификаторы для придания ГВ адгезивных свойств. Приведены основные механизмы гидролиза и конденсации алкоксисиланов. Особое внимание уделено химии 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС), представляющего собой наиболее

перспективный модифицирующий агент гуминовых веществ. Подробно рассмотрено формирование силсесквиоксанных структур (системы с общей формулой $(\text{RSiO}_{3/2})_n$) в результате конденсации аминносилантриолов, образующихся в процессе гидролиза АПТЭС. На основании критического анализа литературных данных высказано предположение о перспективности использования силсесквиоксанных систем, обогащенных аминными функциями исходного АПТЭС, для получения полиэлектролитных комплексов с полианионами ГВ. В данном контексте рассмотрены основные закономерности образования полиэлектролитных комплексов – продуктов взаимодействия противоположно заряженных полиэлектролитов. Заканчивается обзор литературы выводами, которые легли в основу постановки задач представленной диссертационной работы.

Вторая глава (результаты и их обсуждение) посвящена представлению и обсуждению полученных результатов. В первом разделе приведены основные характеристики используемых в работе гуминовых препаратов. В качестве исходных препаратов ГВ использовали как коммерческие гуматы калия и натрия, извлекаемые щелочной экстракцией из окисленного бурого угля (СНР, СНС, СНТ), так и препарат, выделенный автором работы из верхового торфа (РНА), и их обессоленные формы. Используемые в работе ГВ были охарактеризованы методами элементного и функционально-группового анализа, спектроскопии ЯМР, ИК и гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Данные приведены в Табл. 1.

Показано, что ГВ торфа отличаются от ГВ угля большим содержанием окисленных алифатических групп и меньшим - ароматических фрагментов за счёт обогащенности их структуры полисахаридами.

Во втором разделе описываются синтетические подходы, использованные для получения силанольных производных ГВ. На первом этапе была воспроизведена методика получения алкоксисилильных производных ГВ с использованием более летучих, чем ДМФА, органических растворителей: диоксана и диглима (Рисунок 1).

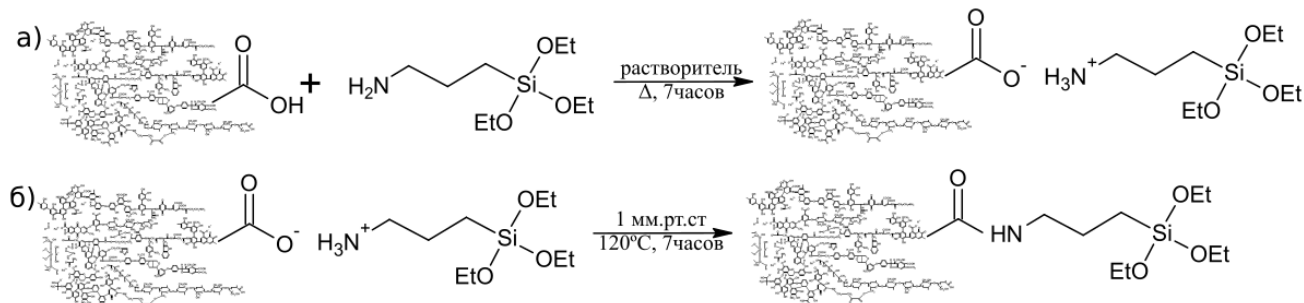


Рисунок 1 – Схема взаимодействия ГВ с 3-аминопропилтриэтоксисиланом (АПТЭС) в среде органических растворителей (диоксан, диглим). а) образование солей б) прогрев в вакууме с образованием амидной связи

Полученные препараты были охарактеризованы методами элементного, функционально-группового и спектрального анализа (Табл. 1). Несмотря на успешное протекание реакции в диоксане, рекомендованном к использованию в качестве «зеленого» растворителя, предпочтительным является полный отказ от органических растворителей. Поэтому далее решали задачу получения силанольных производных в водной среде. Для этой цели проводили взаимодействие ГВ угля и торфа с двумя различными аминоорганосиланами (АПТЭС и АГАТЭС) в водной среде (Рис. 2А) с последующим прогревом полученного продукта реакции при 120°C в течение 6 часов (Рис. 2Б).

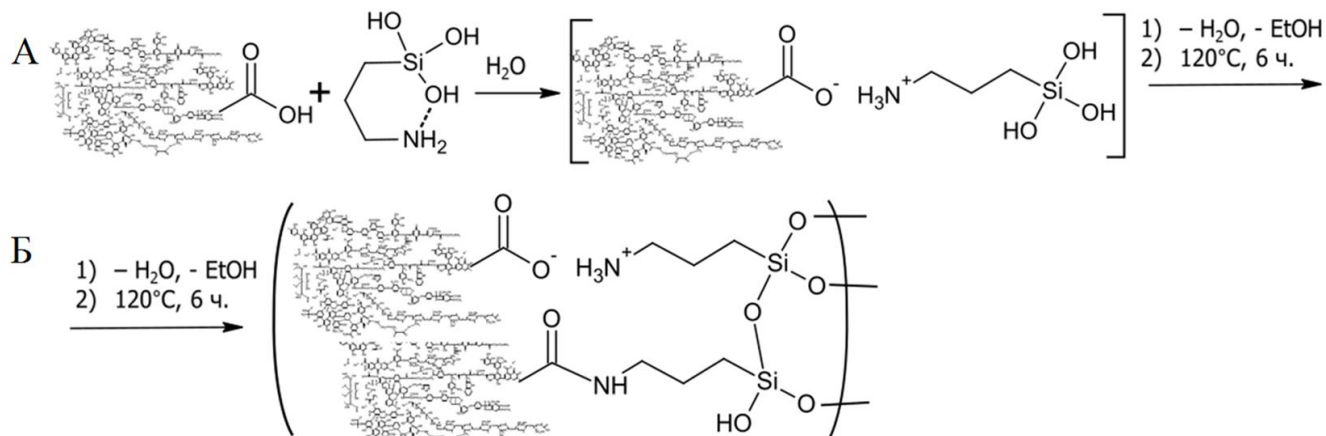


Рисунок 2 – Схема взаимодействия ГВ с АПТЭС в воде с образованием ионных пар (А) и последующим прогревом в твердой фазе с формированием силанольных производных (Б)

Спецификой гидролиза АПТЭС является образование (3-аминопропил)силантриола, который стабилизируется в виде цикла. При этом введение полианионов ГВ вызывает раскрытие цикла и связывание свободных аминных групп с карбоксилами ГВ (Рис. 2А), Последующее удаление воды и прогрев продукта реакции способствует образованию амидной связи и формированию силсесквиоксановых структур в результате конденсации силантриолов (Рис. 2Б). Это приводит к образованию силсесквиоксангуминовых (ССГ) производных. Помимо АПТЭС, для модификации ГВ использовали N-(6-аминогексил)аминометил-триэтоксисилан (АГАТЭС), который имеет более длинный алкильный спейсер, что приводит к повышению гидрофобности получаемых производных.

Для характеристики полученных производных использовали элементный и функционально-групповой анализ, спектроскопию ИК и ЯМР на ядрах ¹³C и ²⁹Si, а так же ГПХ. Содержание непрореагировавших первичных аминов определяли по методу Ван-Слайка. Элементный состав и содержание COOH-групп приведено в Таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика элементного состава, содержание карбоксильных групп и выход реакции амидирования при получении силанольных гуминовых производных

Шифр препарата	C%	H %	N %	H/C	C/N	COOH, ммоль/г	Выход реакции, %
Исходные гуминовые вещества							
CHP	41,1	3,7	0,8	1,08	51	3.3±0.2	-
CHS	31,7	2,9	1,2	1,08	26	2.7±0.1	-
PHA	40,9	4,1	3,1	1,2	13	2.9±0.2	-
Алкоксисилильные производные							
CHP-APTES-20D	51,9	4.2	2.2	0.98	24	3.2±0.4	83 ± 12
CHP-APTES-20G	52,9	4.3	2.2	0.99	24	3.1±0.4	81 ± 8
АПТЭС-модифицированные силанольные производные							
CHS-APTES-20	32.4	2.4	1.7	0.9	18	2.4±0.4	9 ± 5
CHS-APTES-50	31.6	3.5	2.5	1.34	13	1.7±0.3	15 ± 7
CHS-APTES-100	31	3.1	3.4	1.21	9.1	1.8±0.4	13 ± 3
PHA-APTES-20	40.1	4.4	3.5	1.3	12	2.2±0.4	9 ± 5
PHA-APTES-50	38.8	4.3	4.3	1.33	9	2.4±0.4	12 ± 5
PHA-APTES-100	31.4	3.8	4.3	1.46	7.3	1.7±0.4	14 ± 2
АГАТС-модифицированные силанольные производные							
CHS-AGATS-20	31.6	3.1	2.1	1.19	15	2.5±0.4	5 ± 2
CHS-AGATS-50	33.5	3.9	3.6	1.39	9.4	2.7±0.4	11 ± 4
CHS-AGATS-100	33.9	4.5	4.8	1.61	7.1	2.5±0.4	10 ± 3
PHA-AGATS-20	40.6	5.1	4.2	1.52	9.7	2.3±0.4	21 ± 5
PHA-AGATS-50	38.2	5.5	5.1	1.72	7.5	2.2±0.4	15 ± 2
PHA-AGATS-100	37.7	6	6.2	1.9	6.1	2.0±0.4	9 ± 3

Как видно из Табл. 1, выход реакции амидирования при прогревании в твердой фазе составляет от 5 до 21%, поэтому большая часть карбоксильных групп ГВ и аминогрупп в составе силанольных производных связана не ковалентной, а ионной, связью по механизму образования ионных пар. Это подтверждается и анализом ИК-спектров (Рис. 3).

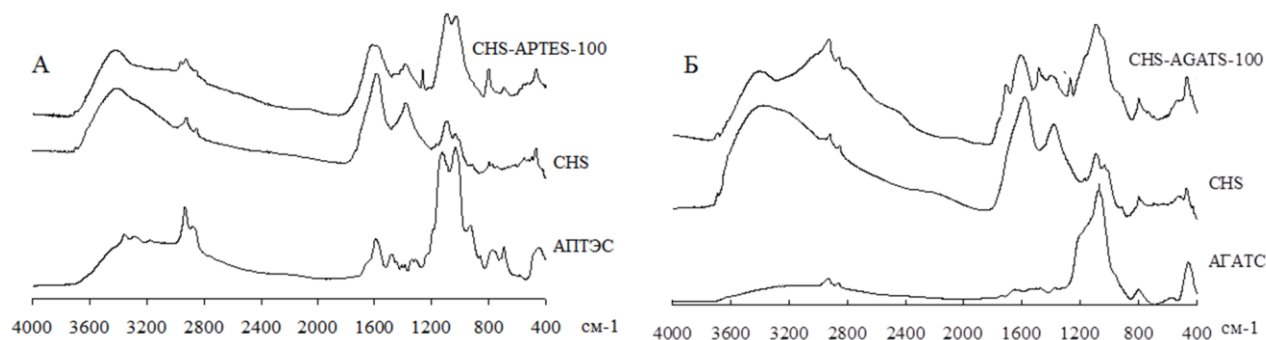


Рисунок 3 – ИК спектры силсесквиоксanguминовых производных, с АПТЭС (А) и с АГАТС (Б)

Так, на ИК-спектрах производных (Рис. 3) наблюдается полоса поглощения амидной связи низкой интенсивности при 1265 см^{-1} . Другие сильные полосы, характерные для амидной связи $1650\text{--}1550\text{ см}^{-1}$, на спектре не видны, что говорит о низком вкладе амидных связей и существенной роли многоточечного ионного связывания аминогрупп органосиланов и карбоксилов ГВ.

Опираясь на полученные данные о доминирующей роли ионного связывания при образовании ССГ производных, следующим этапом нашей работы было получение и изучение строения полиэлектролитных силсесквиоксангуминовых комплексов (ССГК), формирующихся в водных растворах АПТЭС-ГВ в процессе конденсации аминосилантриолов. Исследование проводили без выделения ССГК из растворов с использованием метода спектроскопии ЯМР на ядрах ^{29}Si (Рис. 4).

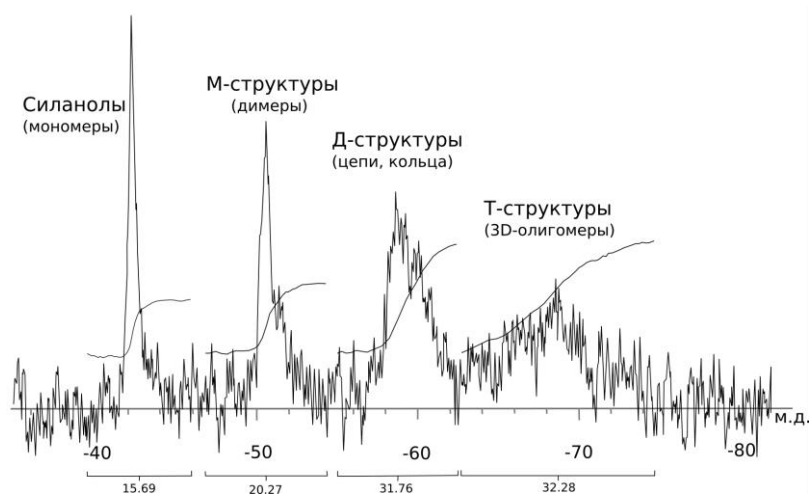


Рисунок 4 – ^{29}Si ЯМР спектр образца CHS+APTES-100, pH = 8, 100 г/л

Наблюдаемые резонансы на спектре ЯМР ^{29}Si соответствуют атомам Si со следующим химическим окружением (м.д.): 40.5 – силанолы, 51 – силандиолы в М-структурах (димеры), 58.3 – силандиолы в Д-структурах (цепи, кольца), 68 – силантриолы в Т-структурах (3D-олигомеры). Полученные соотношения хорошо согласуются с литературными данными о формах существования 3-аминопропилтриэтоксисилана в разбавленных водных растворах. На Рис. 5 представлена возможная схема конденсации ССГК с образованием М-, Д- и Т- структур в водном растворе.

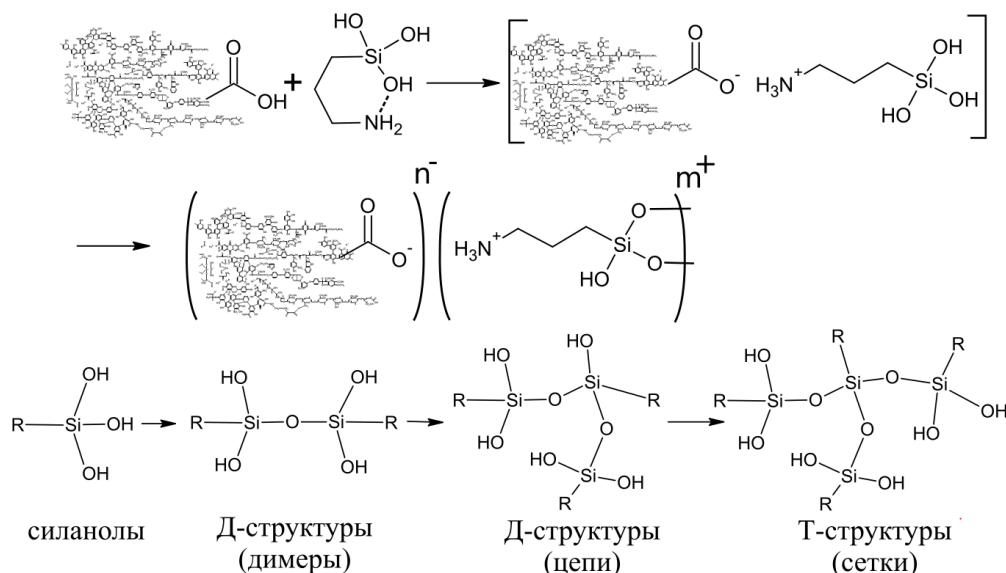


Рисунок 5 – Схема конденсации ССГ комплексов с образованием М, Д и Т-структур.

Таким образом, в результате выполненных исследований показано образование силсесквиоксангуминовых полиэлектролитных комплексов при взаимодействии ГВ с аминоорганосиланами в водной среде. Установлено, что дегидратация ССГ комплексов путем длительного нагревания при 120°C ведет к частичному преобразованию ионной связи между аминной группой и карбоксилем в амидную с образованием силсесквиоксангуминовых производных. Выход реакции амидирования составил от 10 до 20%.

Третий раздел главы «Результаты и их обсуждение» посвящен изучению функциональных свойств полученных силанольных производных ГВ, а именно, оценке сорбционной способности на гидроксилсодержащих поверхностях за счёт образования силоксановых связей (Рис. 10).

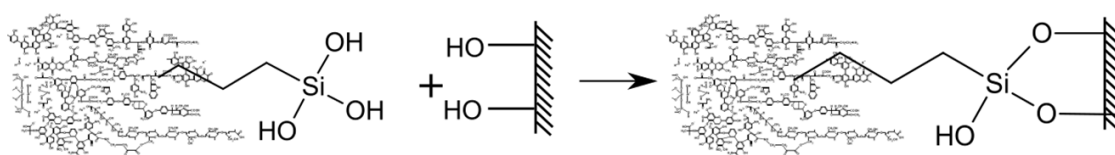


Рисунок 6 – Схема взаимодействия силанольных производных гуминовых веществ с гидроксилсодержащими поверхностями в водной среде

Для этой цели использовали метод сорбционных изотерм, в качестве модельного тонкодисперсного субстрата выступал силикагель. Сорбционные эксперименты проводили в статических условиях. Изотермы сорбции, полученные для всех трех типов силанольных производных, характеризовались принадлежностью к V типу согласно классификации ИЮПАК, что указывает на конкурентный характер сорбции, по-видимому, связанный с необходимостью вытеснения слоя воды с поверхности силикагеля. Типичные изотермы сорбции ССГП приведены на Рис. 7 на примере АПТЭС-производных гумата угля - СНС. Исходные препараты ГВ на силикагеле практически не сорбировались.

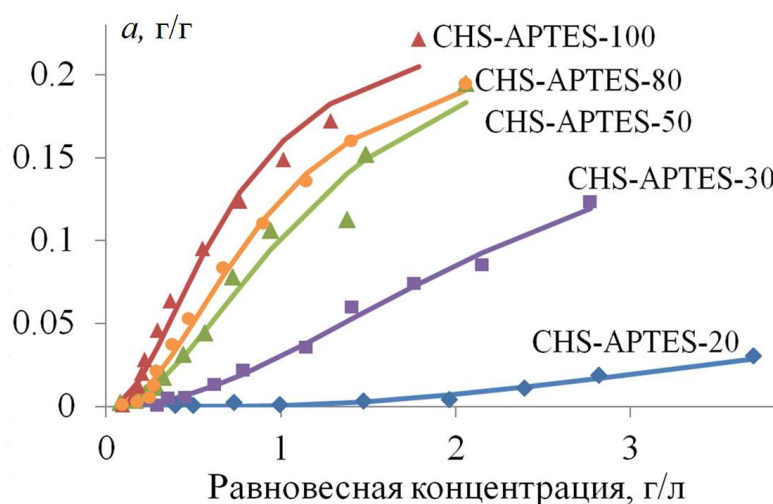


Рисунок 7 – Изотермы сорбции ССГП, полученные при разных мольных соотношениях АПТЭС:ГВ, на силикагеле в водной среде ($T=22\pm 2^\circ\text{C}$, 0.03М фосфатный буфер, pH 6.0, $t=24$ ч)

Для всех типов производных наблюдалось возрастание сродства к связыванию с силикагелем по мере увеличения мольной доли аминоорганосилана в составе исходной смеси АПТЭС:ГВ (обозначена цифровыми индексами в названиях препаратов в % от количества COOH групп в составе ГВ). Для более точной характеристики доли аминированных ССГ структур, вошедших в состав силанольных производных, в табл. 2 приведены соответствующие значения атомного соотношения N/C - дескриптора состава производных ГВ.

Наличие нелинейного начального участка на изотермах сорбции не позволило применить классическое уравнение Ленгмюра для расчета сорбционных характеристик. Поэтому был проведен подбор оптимальной модели сорбции, который показал, что лучше всего полученные данные аппроксимируются смещенным квадратичным уравнением Ленгмюра:

$$a = \frac{a_m K (C_w - C_s)^2}{1 + K (C_w - C_s)^2} \quad (1)$$

где a – адсорбция, a_m – максимальная адсорбция, K – константа сорбции, C_w – равновесная концентрация, C_s – концентрация сдвига.

Согласно приведенному выше уравнению были рассчитаны сорбционные характеристики для всех типов полученных силанольных производных, которые обобщены в Табл. 2.

Из табл. 2 видно, что ССГ производные, полученные с использованием АПТЭС, обладают высоким сродством к силикагелю. Наиболее высокие значения константы сорбции (K) достигались для препаратов в максимальной степени модификации и лежали в диапазоне от 2100 до 3900 л/кг. Максимальное значение наблюдалось для препарата торфа – РНА-АПТЭС-100. В то же время производные в низких степенях модификации характеризовались линейными изотермами сорбции, не достигающими плато; такая же картина наблюдалась для

плохо растворимых АГАТС-производных. Поэтому расчетные значения максимальной сорбции a_m для них являются некорректными.

Таблица 2. Сорбционные характеристики силанольных производных ГВ, рассчитанные с использованием смещенно-квадратичной модели Ленгмюра, и атомное соотношение N/C

Препарат	N/C	a_m гГВ/г SiO ₂	K, л/кг	$C_s^{(1)}$, г/л	R ²
CHP-APTES-20(D)	0.042±0.004	0.31±0.03*	30 ± 2	0	0.983
CHP-APTES-20(G)	0.042±0.004	0.13±0.01	130 ± 10	0.048±0.003	0.975
CHS+APTES-20	0.052±0.005	0.20±0.02	240 ± 20	0.021±0.002	0.987
CHS+APTES-50	0.082±0.007	0.22±0.02	780 ± 60	0	0.996
CHS+APTES-100	0.12±0.01	0.23±0.02	2300±200	0	0.99
CHS-APTES-20	0.054±0.005	0.73±0.06	4 ± 1	0.53±0.04	0.983
CHS-APTES-50	0.080±0.007	0.24±0.02	720 ± 60	0	0.976
CHS-APTES-100	0.11±0.01	0.24±0.02	2100 ± 200	0	0.986
PHA-APTES-20	0.09±0.01	0.21±0.02	340 ± 30	0.14±0.02	0.992
PHA-APTES-50	0.11±0.01	0.18±0.02	1300 ± 100	0	0.98
PHA-APTES-100	0.13±0.02	0.22±0.02	3900 ± 300	0	0.969
CHS-AGATS-20	0.067±0.006	0.016±0.001	150 ± 20	0.11±0.01	0.972
CHS-AGATS-50	0.11±0.01	0.30±0.03	310 ± 30	0.064±0.006	0,999
CHS-AGATS-100	0.14±0.02	0.38±0.03	2200 ± 200	0.034±0.003	0.999

*курсивом обозначены данные для линейных изотерм; ± стандартное отклонение при n=3

Для установления взаимосвязи между строением силанольных производных и их сорбционными свойствами были использованы методы корреляционно-регрессионного анализа. В качестве дескриптора строения использовали атомное соотношение N/C, в качестве параметра сорбции – константу сорбции K. Корреляционные взаимосвязи, полученные для объединенных выборок АПТЭС- и АГАТС- производных, графически представлены на Рис. 8.

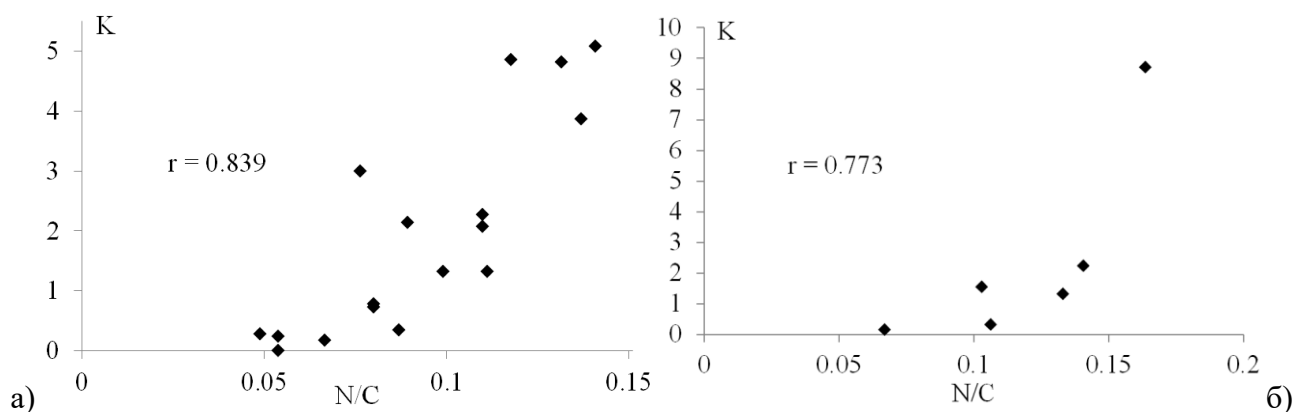


Рисунок 8 – Корреляционные поля для пар переменных N/C и K для ССГ производных и комплексов, модифицированных АПТЭС (а) и АГАТС (б). (P=0.95)

Как видно из Рис. 8, для обеих выборок производных возрастание соотношения N/C сопровождалось увеличением константы сорбции. Найденная корреляционная взаимосвязь имеет очевидный физический смысл: увеличение доли силанольных групп в составе производных повышает их сорбционную способность. При этом более тесная корреляция наблюдалась для АПТЭС-производных, что может быть связано с ограниченной растворимостью АГАТС-производных. Устойчивость взаимосвязи была проверена путем разбиения всей выборки производных на подклассы, как показано в табл. 3. Статистически значимая корреляционная взаимосвязь сохранялась для всех подклассов. Таким образом, проведённые исследования позволили установить корреляционную взаимосвязь «структура – свойство» для сорбционной способности силанольных производных и показали перспективность метода направленной химической модификации для получения гуминовых производных с заданными свойствами.

Для характеристики свойств адсорбционных слоев силанольных производных ГВ проводили их иммобилизацию на стеклянных подложках и изучали морфологию слоев методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) и оценивали их гидрофобность (Рис. 9).

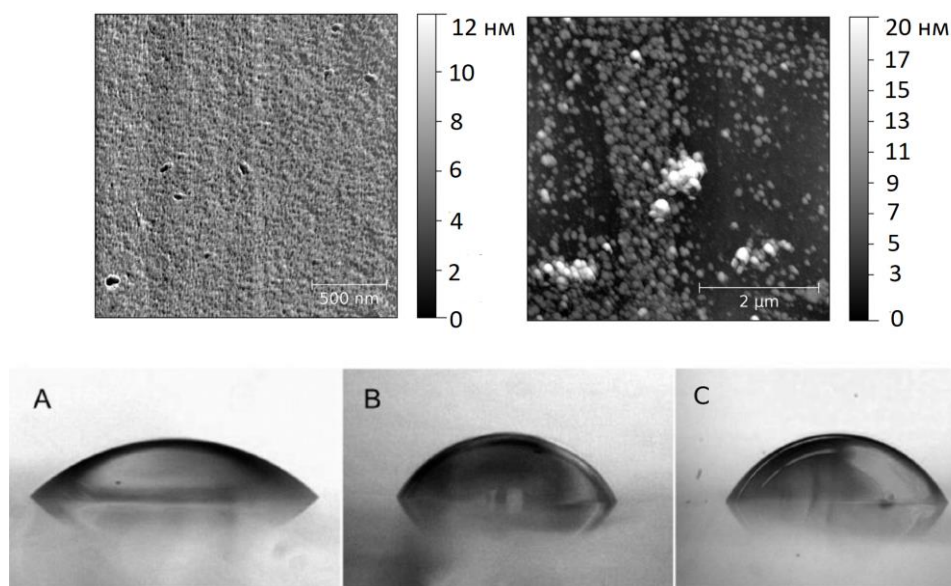


Рисунок 9 – АСМ изображения исходного (слева) и модифицированного CHSAPTES-160 (справа) стекла (А); Капля воды на различных стеклах: (А) исходное стекло; (В) – с нанесенным CHS-APTES-50; (С) – с нанесенным PHA-APTES-50

Адсорбционный слой CHS-APTES-100 образован монослоем отдельных образований со средним диаметром около 100 нм и высотой до 15 нм, что говорит о том, что в растворе при сорбции в данных условиях ССГП представлены, в основном, олигомерами.

Для большинства исследованных производных гидрофобность стёкол увеличивалась по мере возрастания количества органосилана в составе производных ГВ (данные приведены в диссертации). При этом максимальная гидрофобность наблюдается для стекол, обработанных

АГАТС-производными: угол смачивания достигал 66° по сравнению с АПТЭС (до 58°). Это может быть связано с наличием более длинной алифатической цепочки в составе АГАТС. В работе сделано заключение, что иммобилизация ССГ производных на минеральных поверхностях приводит к умеренной гидрофобизации (угол смачивания достигает $50-60^\circ\text{C}$).

В заключительном разделе этой главы демонстрируется принципиальная возможность использования сорбентов, модифицированных гуминовыми силанольными производными, для извлечения экотоксикантов из загрязненных вод. Для этой цели проводили насыщение силикагеля ССГ производными ГВ угля и торфа с разным молярным соотношением АПТЭС-ГВ: CHS-APTES-50, CHS-APTES-100, PHA-APTES-100. В качестве модельного экотоксиканта использовали сульфазокраситель – прямой коричневый ЖХ, который характеризуется высокой миграционной способностью в условиях окружающей среды. Концентрации азокрасителя устанавливали 50 – 200 мг/л. Изотермы сорбции представлены на Рис. 10.

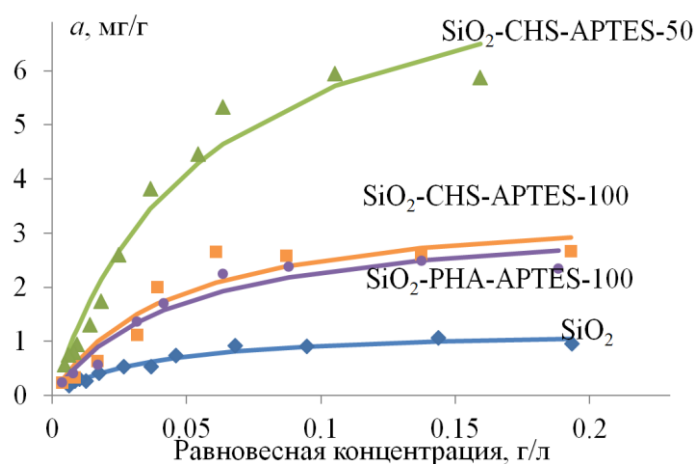


Рисунок 10 – изотермы сорбции азокрасителя прямой коричневый ЖХ на исходном и модифицированном ССГП силикагеле (рН = 6,0, дист. вода, V = 10 мл, 50 мг SiO₂, T=22±2°)

Полученные изотермы сорбции описывали уравнением Ленгмюра. Рассчитанные параметры приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Сорбционные характеристики азокрасителя прямой коричневый ЖХ на силикагелях, модифицированных силанольными производными ГВ (ССГП)

Сорбент	a_m , мг/г	K, л/г	R^2
SiO ₂ -CHS-APTES-50	8.8±0.7	17±1	0.971
SiO ₂ -PHA-APTES-100	3.6±0.3	23±2	0.947
SiO ₂ -CHS-APTES-100	3.2±0.3	24±2	0.972
SiO ₂	1.3±0.1	27±2	0.971

Результаты эксперимента показали, что модификация силикагеля ССГП способствовала возрастанию сорбции азокрасителя по сравнению исходным сорбентом. Оптимальными

свойствами обладал препарат CHS-APTES-50, на котором наблюдалась наиболее высокая сорбция азокрасителя ($a_m = 8.8$ мг/г), сопоставимая по величине с активированным углем (7.7 мг/г) согласно литературным данным (Mohan et al. 2002). Меньшая активность ССГП с более высоким соотношением АПТЭС:ГВ может быть связана с частичным заполнением пор силикагеля высокомолекулярными продуктами конденсации ССГ систем, доля которых возрастает при увеличении вклада АПТЭС.

В целом, полученные результаты показывают принципиальную возможность использования ССГП для модификации сорбентов с целью повышения их эффективности для извлечения органических экотоксикантов (в частности, азокрасителей) из загрязненных вод.

Четвертый раздел главы «Результаты и их обсуждение» посвящен поиску способа иммобилизации силанольных гуминовых производных в динамических условиях на грубодисперсных субстратах на примере песка. Постановка указанной задачи связана с тем, что такие субстраты обладают высокой гидравлической проницаемостью и преобладают в составе пород водоносных горизонтов, где и осуществляется установка защитных барьеров – ПРБ. Основная сложность состоит в малой удельной площади поверхности таких субстратов: для песка она составляет порядка $0.5 \text{ м}^2/\text{г}$, что на три порядка меньше, чем у силикагеля ($\sim 500 \text{ м}^2/\text{г}$). Поэтому формирование монослойного покрытия на частицах песка, в отличие от силикагеля, не позволит существенно повысить содержание в нем органического вещества. Решением проблемы могла бы служить иммобилизация густой трехмерной сетки органического сорбента с использованием активных сайтов песка (гидроксильных групп) для ее закрепления.

Для этого необходимо было изучить динамику конденсации ССГ структур в водных растворах силанольных производных ГВ. Для наблюдения процесса использовали метод *in situ* малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Эксперименты выполняли в Институте механических процессов Карлсруйского Института Технологий (Карлсруэ, Германия). Полученные данные представляли в виде кривых рентгеновского рассеяния в двойных логарифмических координатах: $\ln(I(q)) \sim \ln q$, где $I(q)$ – интенсивность вектора рассеяния, q – абсолютная величина вектора рассеяния, равного:

$$q = (4\pi/\lambda) \cdot \sin\theta, \text{ где } \lambda - \text{длина волны излучения, } \theta - \text{половина угла рассеяния.}$$

Из угла наклона линейного участка кривой рассеяния в области Порода: $I(q) \cong q^{-n}$ определяли фрактальную размерность исследуемых частиц, которая для массовых фракталов лежит в диапазоне $1 < |n| < 3$, для поверхностных фракталов - $3 < |n| < 4$ то есть: $D_m = -n$, $D_s = 6-n$.

Для исследования смешивали АПТЭС и ГВ в определенном соотношении, устанавливали требуемый pH и проводили съемку. Типичная динамика кривых рассеяния исследуемых систем в течение 48 часов приведена на Рис. 11 на примере ССГК для ГВ угля (CHS+APTES-100).

По мере увеличения времени экспозиции происходило возрастание угла наклона кривой рассеяния, что соответствует увеличению фрактальной размерности конденсирующихся частиц ССГК (Рис. 11А,Б). При этом сначала фрактальная размерность частиц остаётся низкой - близкой исходным ГВ (2.2), а затем идет конденсация ССГК с образованием агрегатов с размерностью фракталов масс (D_m) - от 2.3 до 3.

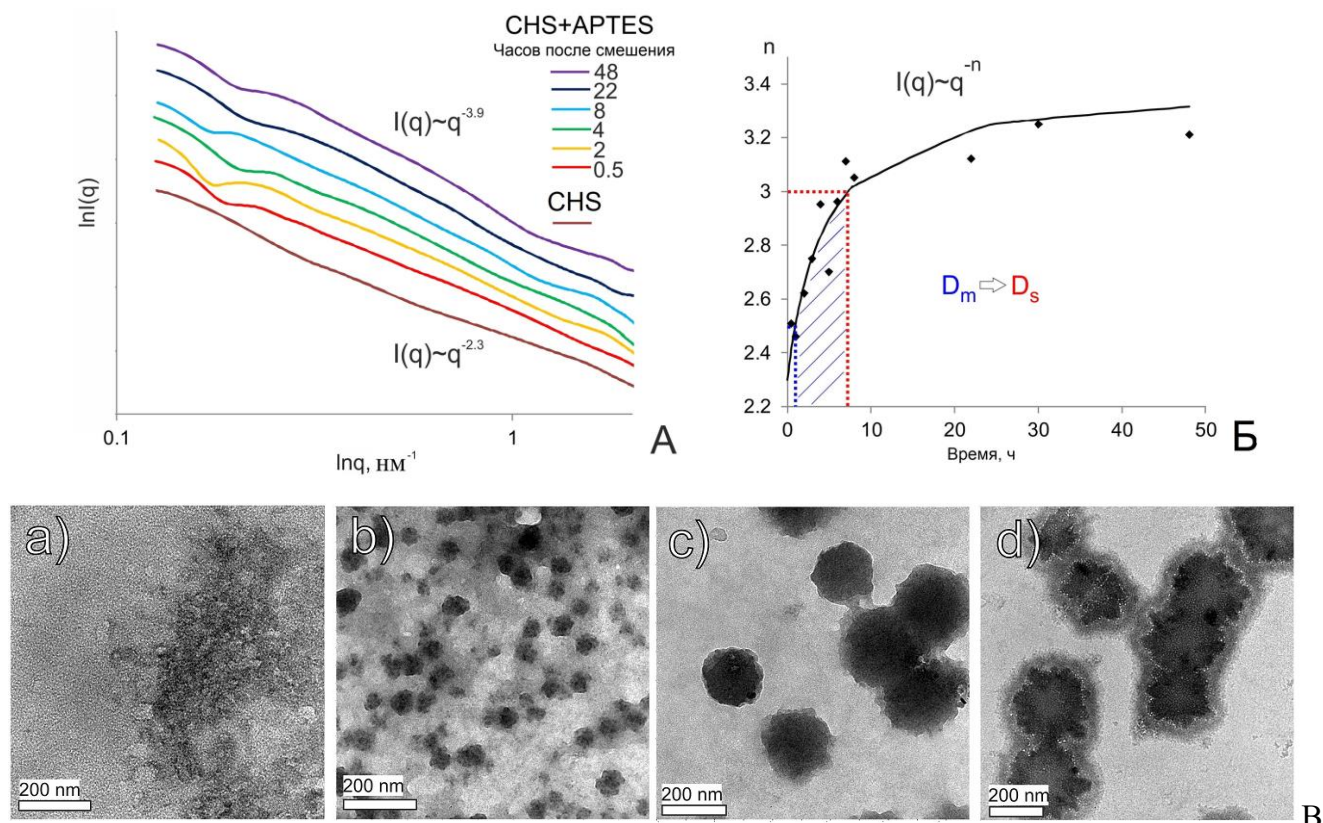


Рисунок 11 – Динамика рассеяния рентгеновского излучения на частицах ССГ комплексов (CHS, АПТЭС:ГВ 1:1, 5 г/л, рН 8). А) Кривые рассеяния при различном времени экспозиции системы (ч): красный – 0.5, желтый – 2, зеленый – 4, голубой – 8, синий – 22, фиолетовый – 48; Б) зависимость показателя степени $|n|$ от времени экспозиции, заштрихована область фрактала массы (D_m), красным пунктир - переход во фрактал поверхности (D_s),

В) ПЭМ-изображения для ССГК (ч): а) 0, б) 1, с) 4, д) 22

По мере роста образуется плотное ядро и рыхлый поверхностный слой, что определяет переход агрегата во фракталы поверхности. Дальнейшее взаимодействие силанольных групп приводит к сглаживанию поверхности и уменьшению размерности фрактала поверхности (D_s) от 2.7 до 2.1 к концу реакции. Эти предположения хорошо иллюстрируются данными ПЭМ (Рис. 11В): с течением времени происходит рост и образование агрегатов с размерами от 50-70 до 150-250 нм, в начале рыхлой, а в конце процесса – жесткой структуры. Полученные данные МУРР и ПЭМ позволили предложить концептуальную модель образования ССГ комплексов (Рис. 12).

Из модели следует, что фрактальная упорядоченность системы определяется количеством свободных Si-OH групп, возрастая, по мере их уменьшения. Поэтому для иммобилизации рыхлых сеток ССГК следует выбирать условия, когда число свободных Si-OH ещё велико, но размер агрегатов уже достаточен, чтобы образовать межмолекулярные связи. Поэтому время перехода Dm-Ds является ключевым для практического использования ССГК.

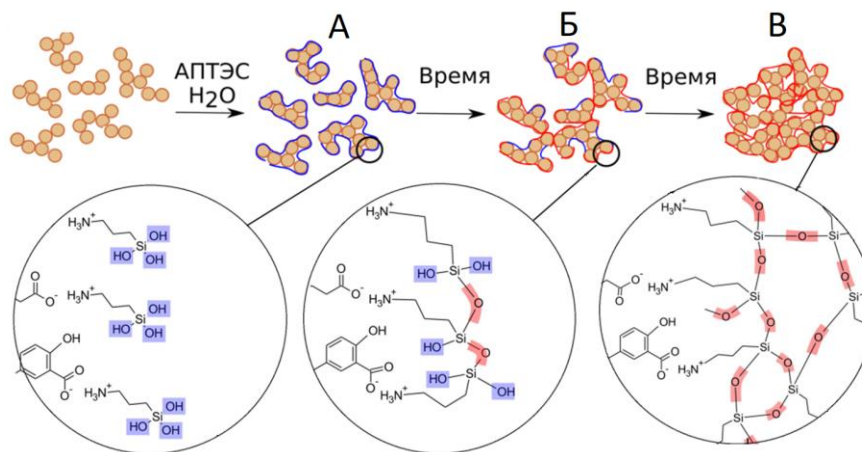


Рисунок 12 – Концептуальная модель образования и роста агрегатов ССГК: А) образование ССГК, богатых Si-OH группами (выделены голубым) с низкой фрактальной размерностью (2.2-2.5). Б) образование Si-O-Si связей (обозначены красным) с формированием рыхлой сетки – Dm = 2.5 -3, В) образование густой сетки - фракталы поверхности (Ds).

Изучение влияния pH, соотношения АПТЭС:ГВ, концентрации и ионов Ca^{2+} на динамику конденсации ССГК позволило определить зависимость времени перехода Dm-Ds от условий среды (Рис. 13).

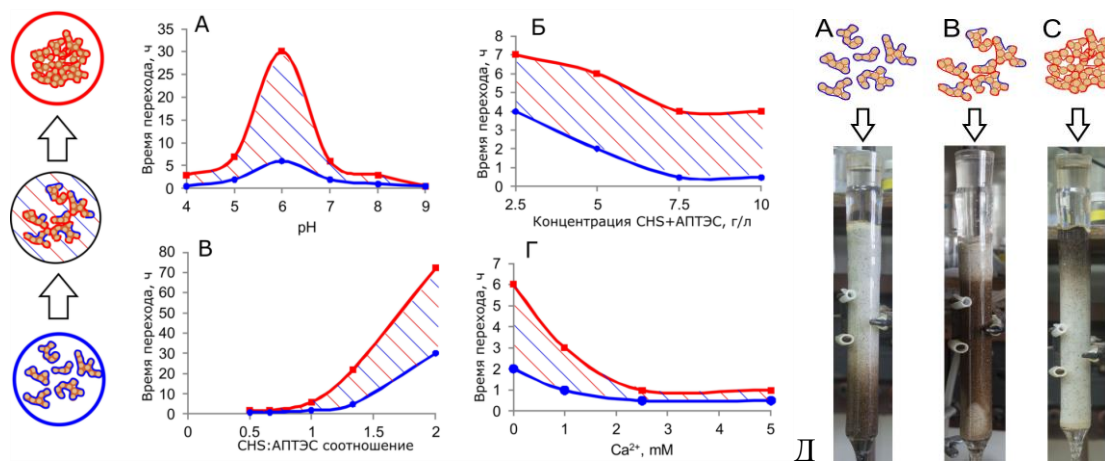


Рисунок 13 – Зависимость времени перехода ССГК для ГВ угля (CHS) из фрактала массы во фрактал поверхности (красные линии) и времени достижения Dm= 2.5 (синие линии): А) от pH (АПТЭС:ГВ 1:1, 5 г/л, $[\text{Ca}^{2+}] = 0$); Б) от концентрации ГВ (pH=7, АПТЭС:ГВ 1:1, $[\text{Ca}^{2+}] = 0$); В) от соотношения АПТЭС:ГВ (pH = 7, 5 г/л, $[\text{Ca}^{2+}] = 0$); Г) от концентрации Ca^{2+} (pH=7, АПТЭС:ГВ 1:1, 5 г/л), Д) Сорбция ССГК на колонках с песком (ГВ+АПТЭС-100, 5 г/л, pH 8).

Так, время перехода минимально при pH 6, тогда как в кислой и щелочной среде скорость процесса повышается, что связано с кислотным и основным катализом реакции конденсации силанольных групп. Остальные зависимости имели линейный характер.

Найденные условия использовали для инъекционной установки модели ПРБ с использованием ССГК (Рис. 13Д). Как видно, если вносить ССГК сразу, то сетка не успевает сформироваться и инъекционный раствор не закрепляется на субстрате (А), если вносить слишком поздно, то густая сетка формируется в растворе и выпадает в осадок на начальном сегменте колонки (С). Оптимальным является внесение на стадии, когда агрегаты образовали рыхлую сетку в растворе (фракталы массы с D_m от 2.5 до 3), которая затем закрепляется на активных сорбционных центрах субстрата.

Оценку сорбционной способности разработанной модели инъекционного ПРБ, установленного в виде ССГК, иммобилизованных на колонке с кварцевым песком, проводили на примере азокрасителя прямой красный 81. Модель установки и функционирования инъекционного барьера показана на Рис. 14.



Рисунок 14 – Сорбция азокрасителя прямой красный 81 на колонке с иммобилизованными ССГК. Исходная колонка с кварцевым песком (А), введение ССГК (В), иммобилизованные ССГК (С), введение азокрасителя (D,E), колонка после промывки дистиллированной водой (F)

Количественные характеристики процесса сорбции получали, определяя концентрацию азокрасителя на выходе из колонки. Сорбцию вели до насыщения колонки. На Рис. 14 показаны динамические выходные кривые сорбции азокрасителя. Полученные сорбционные данные описывали с использованием модели Томаса для динамической сорбции (приведены в табл. 4).

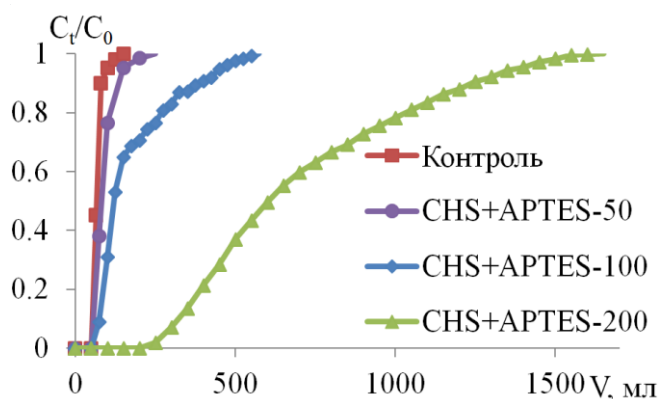


Рисунок 15 – Сорбция азокрасителя прямой красный 81 на иммобилизованных ССГК ($C_0=25$ мг/л, 80 мл/час, $T=22\pm 2^\circ\text{C}$)

Приведенные данные показывают, что сорбция азокрасителя сильно зависит от соотношения АПТЭС:ГВ в составе комплексов. Так, для CHS-APTES-200 максимальная сорбционная емкость составляла 133 г/кг, тогда как для CHS-APTES-50 она была сопоставима с контролем - 12 г/кг. Это объясняется тем, что увеличение доли АПТЭС делает заряд комплексов положительным, что способствует сорбции анионов азокрасителя.

Проведенные эксперименты показали хороший контроль фазового переключения ССГК при контакте с твердым субстратом, простоту и дешевизну изготовления данных бинарных систем путем смешивания реагентов в водной среде, что делает их весьма перспективными инъекционными материалами для установки ПРБ.

Помимо грубодисперсных субстратов, были выполнены эксперименты по иммобилизации ГВ на почвенных частицах в качестве вяжущих с целью повышения водопрочности почвенных агрегатов (на примере нарушенных почв - конструкторема). Для этого отбирали агрегаты размерами 3-5 мм, заполняли колонку и смачивали раствором ССГК (10 г/л). Обработку проводили три раза, измеряя коэффициент водопрочности по Андрианову. Результаты показаны на Рис. 16А.

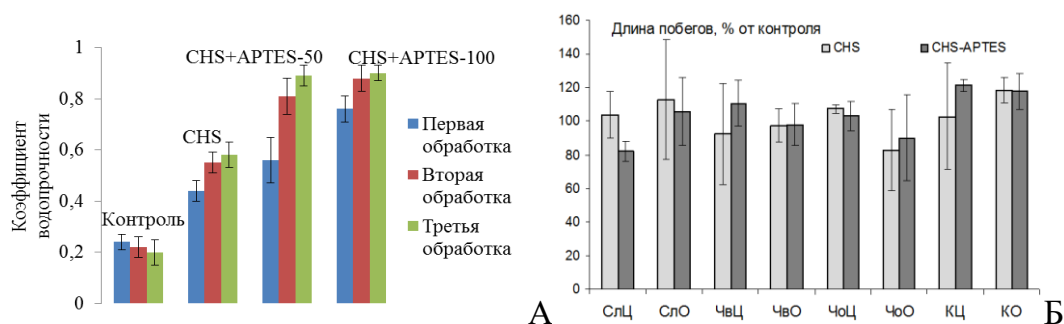


Рис. 16. Водопрочность агрегатов (3-5 мм) конструкторема, обработанных ССГК ГВ угля (CHS) (А) и данные тестирования (длина побегов) водных вытяжек из почв зонального ряда, пятикратно обработанных ССГК ГВ угля (CHS-APTES-100) (Б).

Таблица 4 – Сорбционные характеристики (по Томасу) для азокрасителя прямой красный 81 на колонках с иммобилизованными ССГК

Препарат	K_{th} , л/(мин·кг)	$q_0(Th)$, г/кг	R^2
Контроль	0.16 ± 0.2	14 ± 2	0,99
CHS+APTES-50	$3,8\pm 0.5$	12 ± 2	0,97
CHS+APTES-100	$0,57\pm 0.08$	30 ± 3	0,94
CHS+APTES-200	$0,24\pm 0.04$	133 ± 15	0,94

Внесение ССГК приводило к повышению коэффициента водопрочности: от 0.2 до 0.9 по сравнению с контролем. Эффективность обработки возрастала по мере увеличения степени модификации ССГК. Для оценки экологической безопасности силанольных производных ГВ использовали биотестирование по методу проростков (работа выполнялась совместно с группой д.б.н. Куликовой, ф-т почвоведения МГУ). Было показано, что водные вытяжки из почв зонального ряда, пятикратно обработанных ССГК (10 г/л), не оказывали токсического эффекта на проростки пшеницы. (Рис. 16Б), подробные данные приведены в диссертации.

Полученные результаты указывают на перспективность применения силанольных производных ГВ в качестве «зеленых» мелиорантов для восстановления нарушенных почв.

В третьей главе (экспериментальная часть) приведен перечень использованных в работе реактивов и материалов, оборудования, методик синтеза и физико-химического исследования образцов.

ВЫВОДЫ

1. Получен новый тип силанольных производных гуминовых веществ (ГВ) за счет введения силсесквиоксанных структур двумя способами:

– путем модификации ГВ аминоалкоксисиланами в водной среде с последующей твердофазной конденсацией силсесквиоксанных систем в составе продукта реакции (силсесквиоксангуминовые производные, ССГП);

– путем формирования полиэлектролитных комплексов ГВ с продуктами конденсации аминосилантриолов в водной среде без выделения конечного продукта (силсесквиоксангуминовые комплексы, ССГК).

Наличие силсесквиоксанных структур доказано методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^{29}Si .

2. На основании результатов функционально-группового и спектрального анализа ССГП установлено, что выход реакции амидирования карбоксильных групп ГВ 3-аминопропилтриэтоксисиланом (АПТЭС) и N-(6-аминогексил)аминометилтриэтоксисиланом (АГАТС) в выбранных условиях не превышает 20% (в расчете на количество COOH групп) и практически не зависит от типа органосилана и источника ГВ. Сделан вывод о частично ковалентном и частично ионном характере связывания силсесквиоксанных фрагментов в составе ССГП.

3. Установлено, что как ССГП так и ССГК производные способны необратимо сорбироваться на силикагеле. При этом максимальное количество сорбированных ГВ составило (220 ± 20) и (210 ± 20) г/кг SiO_2 соответственно; величина константы сорбции варьировалась от 20 до 660 л/кг. Установлена корреляционная взаимосвязь между дескриптором состава N/C, характеризующим мольную долю фрагментов аминорганосилана в полученных силанольных

производных ГВ, и константой сорбции, что указывает на ведущую роль введенных силанольных групп в связывании с гидроксилсодержащими поверхностями.

4. Показано, что модификация силикагеля силанольными производными ГВ приводит к увеличению его сорбционной способности в отношении азокрасителя «Прямой коричневый ЖХ»: максимальная сорбция повышалась с 1.3 до 8.8 г/кг. Это может быть связано с гидрофобизацией поверхности силикагеля, которую наблюдали путем модификации атомно-гладкого стекла: краевой угол смачивания возрастал с 40 до 60°.

5. Установлено, что способность ССГК к иммобилизации на грубодисперсных субстратах в условиях динамической сорбции зависит от их фрактальной упорядоченности и наблюдается только для ССГК с размерностью фракталов массы от 2.5 до 3. Определен диапазон оптимальных значений pH, соотношения АПТЭС:ГВ, концентраций реагентов и ионов кальция для инъекционной иммобилизации ССГК на песке.

6. Показана возможность применения ССГК, иммобилизованных на грубодисперсном субстрате, в качестве реакционного барьера для очистки загрязненных вод на примере модельного экотоксиканта – диазокрасителя «Прямой красный 81»: максимальная сорбционная емкость (по модели Томаса) составила 133 г/кг. Продемонстрирована возможность использования ССГК в качестве вяжущего для восстановления водопрочности агрегатов в нарушенных почвах на примере конструктора. При этом показано отсутствие токсичности водных вытяжек почв, многократно обработанных ССГК, для проростков пшеницы, что подтверждает их безопасность для окружающей среды.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных изданиях:

1. A.Y. Polyakov, V.A. Lebedev, E.A. Shirshin, A.M. Rummyantsev, **A.B. Volikov**, A.V. Garshev, E.A. Goodilin, I.V. Perminova, I.V. Non-classical growth of water-redispersible spheroidal gold nanoparticles assisted by leonardite humate. **Cryst. Eng. Comm.** – 2017. – V. 19, – P. 876–886

2. Д.А. Панкратов, М.М. Анучина, Е.М. Борисова, **А.Б. Воликов**, А.И. Константинов, И.В. Перминова. Сорбция гуминовых веществ на слабоосновном анионите: взаимосвязь со структурой адсорбата. **Журнал физической химии** – 2017. – Т.91, – С. 1042-1048

3. **A.B. Volikov**, S.A. Ponomarenko, A.I. Konstantinov, K. Hatfield, I.V. Perminova . Nature-like solution for removal of direct brown 1 azo dye from aqueous phase using humics-modified silica gel. **Chemosphere.** – 2016. – V. 145. — P. 83–88

4. **A.B. Volikov**, S.A. Ponomarenko, A.I. Konstantinov, K. Hatfield, I.V. Perminova. Silanized humic substances act as hydrophobic modifiers of soil separates inducing formation of water-stable aggregates in soils. **Catena**. – 2016. – V. 137. – P. 229–236

5. N.A. Kulikova, O.I. Filippova, **A.B. Volikov**, I.V. Perminova. Slow nitrogen release from humic substances modified with aminoorganosilanes. **Journal of Soils and Sediments**. – 2016, –P. 1-9

6. **A.B. Volikov**, S.A. Ponomarenko, A. Gutsche, H. Nirschl, K. Hatfield, I.V. Perminova. Targeted design of water-based humic substances-silsesquioxane soft materials for nature-inspired remedial. **RSC advances**. – 2016. – V. 6. – P. 48222–48230.

7. А.Я. Жеребкер, И.В. Перминова, А.И. Константинов, **А.Б. Воликов**, Ю.И. Костюкевич, А.С. Кононихин, Е.Н. Николаев. Выделение гуминовых веществ из пресных вод на твердофазных картриджах и их исследование методом масс спектрометрии ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье. **Журнал аналитической химии**. – 2016. – Т. 71. – С. 390-396

8. О.И. Филиппова, Н.А. Куликова, Я.С. Бычкова, **А.Б. Воликов**, И.В. Перминова. Замедленное высвобождение азота из гуминовых веществ, модифицированных аминоорганосиланами. **Проблемы агрохимии и экологии**. – 2015. – Т.1. – С.42–47

Статьи в сборниках, входящих в базу цитирования Web of Science

9. **A.B. Volikov**, V.A. Lebedev, E.V. Lazareva, A.M. Parfenova, S.A. Ponomarenko, I.V. Perminova. Morphology and hydrophobicity of humic coatings on glass as studied by atomic force microscopy (afm) and contact angle. Functions of Natural Organic Matter in Changing Environment. (Eds: J. Xu, J. Wu, Y. He). — Zhejiang University Press and Springer Science+Business Media Dordrecht, 2013. — P. 289–293.

10. N.A. Kulikova, O.I. Philippova, Y.S. Bychkova, **A.B. Volikov**, I.V. Perminova. Nitrogen release from natural and aminoorganosilane-modified humic // Functions of Natural Organic Matter in Changing Environment. (Eds: J. Xu, J. Wu, Y. He). — Zhejiang University Press and Springer Science+Business Media Dordrecht, 2013. — P. 465–469.

Патенты

11. И.В. Перминова, С.А. Пономаренко, **А.Б. Воликов**. Гуминовые силанольные производные: метод получения и способ применения. #RU 2530024, – 2014

12. И.В. Перминова, В.А. Холодов, Н.А. Куликова, О.И. Филиппова, **А.Б. Воликов**, С.А. Пономаренко. Кремнегуминовый почвенный мелиорант #РФ 2524956, – 2014

ВЫРАЖЕНИЕ ПРИЗНАТЕЛЬНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность руководителям работы - д.х.н., проф. Перминовой Ирине Васильевне (Химический факультет МГУ) и д.х.н., чл.-корр РАН, проф. Пономаренко Сергею Анатольевичу (ИСПМ РАН) за всестороннюю помощь в выполнении работы.

Автор выражает благодарность:

академику РАН, проф. Музафарову А.М. (ИНЭОС РАН) за ценные консультации при постановке работы;

д.б.н. Куликовой Н.А (Факультет почвоведения, МГУ) за обсуждение результатов работы и помощь в интерпретации данных сорбционных экспериментов;

к.ю.н. Константинову А.И., к.х.н. Жеребкеру А.Я. (Химический факультет МГУ) за всестороннюю помощь при обсуждении результатов работы и в получении данных спектроскопии ЯМР и гель-проникающей хроматографии;

инж. Филипповой О.И. (Факультет почвоведения МГУ) за проведение экспериментов по оценке экологической безопасности;

к.х.н. Лебедеву В.А. (ФНМ МГУ) за помощь в изучении морфологии покрытий с помощью АСМ-микроскопии и обсуждении результатов;

Dr.-Ing Gutshe A. (MVM KIT, Karlsruhe, Germany) за помощь в исследовании силанольных производных ГВ методом малоуглового рентгеновского рассеяния;

д.х.н. Волкову В.В. (ИК РАН) за помощь в интерпретации данных малоуглового рентгеновского рассеяния;

к.б.н. Холодову В.А. (Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии) за проведение почвенных экспериментов;

к.х.н. Тарасевичу Б.Н. (Химический факультет МГУ) за регистрацию ИК-спектров;

д.х.н. Гришину Ю.К., к.ф.-м.н. Рознятовскому В.А. (Химический факультет МГУ) за регистрацию спектров ЯМР на ядрах ^{29}Si и обсуждение полученных данных;

к.г.-м.н. Лазаревой Е.В. (Химический факультет МГУ) за помощь в проведении экспериментов по оценке гидрофобности покрытий.

А также организациям, оказавшим финансовую поддержку при выполнении данной работы:

Российскому научному фонду (16-14-00167)

Российскому фонду фундаментальных исследований (10-03-00803А, 11-03-12177-ОФИ-М, 13-04-01853 А, 16-04-01753А)

Программе академических обменов между МГУ имени М.В. Ломоносова и Институтом технологий Карлсруэ (KIT) (Карлсруэ, Германия)