

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Воликова Александра Борисовича**
"Синтез, свойства и применение силанольных производных гуминовых веществ для минимизации последствий загрязнения окружающей среды", представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям
02.00.03 – Органическая химия и 03.02.08 – Экология

Диссертацию Воликова Александра Борисовича "Синтез, свойства и применение силанольных производных гуминовых веществ для минимизации последствий загрязнения окружающей среды", выполненную на стыке двух наук, отличают идейная оригинальность постановки задачи и высокий научный уровень экспериментального выполнения с привлечением разнообразных современных, а порой и оригинальных, физико-химических методов исследования. Сразу же необходимо отметить качества литературного обзора, построенного на последних достижениях, – достаточно полного при широте охвата данных, снабжённого большим количеством источников, вполне достаточного для введения в тему (замечания по литературному обзору будут приведены в соответствующем разделе отзыва). Создание общей стратегии получения различных силанольных производных следует уже из обобщения литературных данных, что и следует из выводов, сделанных автором по литературному обзору.

Исходя из этого, **целью исследований** стала разработка подходов с достаточной степенью универсальности получения силанольных производных гуминовых кислот, позволяющих легко вводить кремниевый фрагмент путем превращений в водной среде, что приближает используемый подход к методам «зеленой» химии.

Актуальность темы и степень ее разработанности на момент начала исследований достаточно хорошо обоснованы автором во введении диссертации и подробно освещены в литературном обзоре, и не нуждаются в дополнительных пояснениях.

Научная новизна и актуальность работы связана не столько, как кажется рецензенту, с разработкой общего метода синтеза производных гуминовых кислот, что актуально и важно, как с вовлечением в круг методов охраны окружающей среды подходов нового поколения, базирующихся на создании фильтрующих экранов малозатратными способами, позволяющими увидеть новые интригующие исследователя особенности взаимодействий аминоксилот с силианами со сложными объектами, какими являются гуминовые кислоты. Причем эти особенности взаимодействий оказывают не только количественное влияние (ускорение или замедление реакций), но и качественный характер, когда незначительные, казалось бы, изменения строения реагентов меняют характер взаимодействия. В этом плане диссертант открывает новую область фундаментальных исследований, **имеющих теоретическую значимость**, и связанную с выяснением взаимосвязей структуры силианов и силантриолов с образованием наноразмерных агрегатов и их устойчивостью.

Можно надеяться, что в будущем эта проблема найдёт расширенное отражение в исследованиях лаборатории И.В.Перминовой, наряду с развитием работ по фильтрующим экранам, которые определяют не только потенциальную практическую значимость, но и фактическую. Поэтому **практическая значимость работы** не вызывает нареканий.

Практическая значимость работы для химиков-синтетиков заключается и в преодолении психологического барьера, когда становятся недостижимыми критерии классического органического синтеза, завязанного на индивидуальность как реагентов, так и продуктов, и поэтому приходится использовать групповые критерии, что заведомо вызывает чувство внутренней неудовлетворенности, которое необходимо преодолевать, чтобы двигаться дальше.

Проведенный диссертантом анализ литературных данных показал, что гуминовые вещества, иммобилизованные с помощью различных методов на минеральных поверхностях, сохраняют сорбционные свойства по отношению к экотоксикантам и могут быть использованы в качестве высокоэффективных сорбентов, как для металлов, так и для органических соединений. Однако описанные в литературе способы иммобилизации ГВ не применимы для создания проницаемых реакционных барьеров в загрязненных водоносных горизонтах, так как они либо малоэффективны в случае сорбции гуминовых веществ, либо требуют использования органических растворителей в случае модифицированных силикагелей или гуминовых веществ.

Поэтому в работе была поставлена задача поиска путей введения сорбционно-активных силанольных групп, как пишет диссертант, в молекулярный ансамбль гуминовых веществ без использования органических растворителей – предпочтительно, в воде.

Уникальные свойства, наряду с отсутствием собственной токсичности во всем диапазоне природных концентраций, а так же обширные ресурсы ископаемого и возобновляемого сырья в виде бурого угля, торфа, сапропеля, различных типов компостов и вермикомпостов, указывают на перспективность разработки экологически безопасных гуминовых реагентов, отвечающих запросам современных природоохранных технологий, в частности, технологий проницаемых реакционных барьеров. При этом нерешенной проблемой оставалось создание способов направленной модификации гуминовых веществ, которые бы позволяли существенно повысить эффективность их действия при сохранении экологической безопасности. В этом плане особого внимания заслуживают полиэлектролитные свойства исследуемых объектов, которые указывает на теоретическую возможность их модификации путем создания полиэлектролитных комплексов.

Преимуществом такого подхода является возможность синтеза без использования органического растворителя - в водной среде, при этом в качестве противоположно заряженного иона можно использовать аминоксилосиланы. Это позволило автору ввести силанольные функции в состав гуминовых веществ с получением заданного свойства – способности сорбироваться на минеральных подложках. Автор в своей работе преодолел основную сложность реализации такого способа модификации – существенной зависимости свойств полиэлектролитных комплексов от состава и способа получения. Последнее требует глубокого понимания механизмов их формирования и динамики (некоторые замечания по трактовке химизма взаимодействий приведены в разделе замечаний). Автор преодолел и трудность направленной модификации ГВ, определяемую источником происхождения и фракционным составом. Еще одной решенной проблемой явилась реализация бифункциональности к полученным производным: они должны были не только обладать свойством сорбции на минеральных поверхностях, но и сохранять (или приобретать) способность эффективно связывать целевые загрязняющие вещества, широко различающиеся структурой.

В результате применения трех различных синтетических подходов диссертанту удалось создать выборку препаратов силанольных производных ГВ с различным строением:

- это воспроизведение синтеза алкоксисилильных производных ГВ с использованием менее токсичных и более летучих растворителей, где связывание между гуминовыми веществами и аминоксилосиланами является ковалентным;

- это синтез силсеквиоксангуминовых производных в водной среде с прогревом, в ходе которого происходит частичное ковалентное связывание аминоксильных групп органосиланов с карбоксильными группами ГВ;

- и синтез в водной среде полиэлектролитных силсеквиоксангуминовых комплексов без образования ковалентных связей.

Полученные три типа силанольных производных ГВ были исследованы на предмет растворимости в водной среде и сорбционной способности в отношении твердых гидроксилсодержащих субстратов.

Таким образом, проведенные диссертантом исследования позволили предложить концептуальную модель динамики конденсации силанольных производных ГВ с образованием силсеквиоксановых структур в водной среде. Найден диапазон значений pH, соотношения реагентов, концентраций ионов кальция, поддерживающий фрактальную упорядоченность системы в диапазоне $Dm = 2.5 - 3$, который отвечает максимальной функциональности системы с позиций возможности ее иммобилизации на грубодисперсных субстратах. Полученные данные могут быть использованы для подбора оптимальных условий иммобилизации силанольных производных в динамических условиях для установки проницаемого реакционного барьера. Проведённые исследования позволили построить регрессионные модели «структура – свойство» для сорбционной способности силанольных производных ГВ и показали перспективность метода направленной химической модификации для получения гуминовых производных с заданными свойствами. Сорбционные эксперименты позволяют сделать вывод о том, что как силсеквиоксангуминовые производные, так и силсеквиоксангуминовые комплексы, получаемые *in situ* в водных растворах, не уступали по сорбционной способности алкоксисилильным производным ГВ, синтезируемым в среде органического растворителя. Это указывает на перспективность разработанного подхода для получения экологически безопасных производных ГВ с высокой сорбционной активностью в отношении гидроксилсодержащих поверхностей.

Особого внимания заслуживает способ получения ССГК, который характеризуется сочетанием низких затрат на производство и простотой реализации. Это открывает широкие возможности для применения ССГ комплексов в природоохранных технологиях.

С другой стороны показана принципиальная возможность применения силанольных производных для модификации сорбентов, применяемых для очистки загрязненных вод, с целью увеличения их сродства к связыванию органических экотоксикантов, в частности, азокрасителей.

Можно констатировать, что задачи, поставленные автором, были полностью выполнены. Полученные производные обладают: 1) растворимостью в воде, 2) способностью модифицировать поверхность как тонко-, так и грубодисперсных гидроксилсодержащих субстратов в водной среде при комнатной температуре, 3) способностью извлекать экотоксиканты из водных растворов, 4) экологической безопасностью – отсутствие токсичности полученных производных в диапазоне концентраций их применения.

Большая многоплановая работа, при выполнении которой использовалось большое количество различных физико-химических методов, характеризуют высокий экспериментальный уровень диссертанта и его теоретический кругозор, способность решать сложные, неординарные с точки зрения органической химии и экологии, задачи. В то же время разноплановость, широта работы, выполненной на стыке двух наук, объективно обусловили и значительное число замечаний. И в этом нет ничего удивительного. Чем шире область исследований, чем больше новых решений – тем больше вопросов и замечаний. Понятно, что при широте подхода страдает глубина решения проблемы. Механизм очень простой реакции диенового синтеза исследуют 80 лет, однако белых пятен до сих пор осталось достаточно.

Так в литературном обзоре, на взгляд рецензента существенно заужена роль вносимых гуминовых кислот. Функций их намного больше. Автор пишет: «Однако на практике применение ГВ ограничивается ролью адьювантов и «детоксикантов общего действия» при проведении мероприятий по биорекультивации и фиторемедиации загрязненных территорий» Стр.6.

Далее: «Обогащенность кислородсодержащими функциональными группами, среди которых преобладают карбоксильные и фенольные, определяет кислотный характер и макролигандные свойства ГВ». Что понимает диссертант, когда говорит о макролигандных свойствах? Полилигандность?

Требуется уточнения и цель 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. Стр. 7. Получается 4 цели, что и подтверждает автор на стр. 49, написав: «Основная цель». Рецензент полагает, что следующая формулировка цели более соответствует работе: «**Изучение возможности применения** силанольных производных, иммобилизованных на тонко- и грубодисперсных субстратах, для минимизации последствий загрязнения окружающей среды путем разработки способа синтеза силанольных производных гуминовых веществ без использования органических растворителей, исследования сорбционной способности полученных производных на субстратах различной дисперсности во взаимосвязи со строением.

Дискуссионным представляется и утверждение: «...экстремальная структурная гетерогенность, определяющая их устойчивость к биоразложению». Наоборот. В ходе лигнизации происходит сужение гетерогенности за счет термодинамического стремления системы к определенному типу аттрактора.

В обзоре литературы обсуждены последние работы А. Пикколо, который предложил использовать метод «гумиомики» – неструктурное разрушение молекулярного ансамбля ГВ с помощью мягкого фракционирования, призванного шаг за шагом выделить и охарактеризовать все низкомолекулярные составляющие ГВ. К сожалению, остались за бортом работы проф. А.А.Шинкарёва, выполненные на 20 лет раньше - в 1990-х годах. (Стр. 14 и последующие).

Автор относит область 100-150 м.д. в спектре углерода к области «незамещенного ароматического углерода», однако в эту область попадают сигналы и замещенных атомов углерода ароматических систем (стр. 18).

Автор справедливо выделяет торф как источник ГВ, что связано с высоким содержанием полисахаридов в составе ГВ торфа. Уместно было бы при этом вспомнить, что гидролизаты торфа

использовались в СССР для культивирования микроорганизмов с получением промышленного кормового белка.

Автор говорит о связывании тяжелых металлов ГВ и происходящее при этом уменьшение подвижности и тут же противоречит себе: «Авторы установили возрастание подвижности комплексов Мп с фульвокислотами в почвенных колонках в 1,5 - 3 раза по сравнению с ионами Mn^{2+} . Промывание почвенных колонок растворами ФК приводило к элюированию в 3-5 раз больше марганца, чем промывание дистиллированной водой». Необходимо было дать комментарии этим результатам. (Стр. 21-22).

«Помимо процессов комплексообразования, ГВ активно участвуют в окислительно-восстановительных реакциях, что связано с присутствием в их структуре фенольных групп, обладающих способностью отдавать электрон с образованием фенокси-радикалов. В литературе описаны редокс-взаимодействия ГВ с целым рядом металлов, включая тяжелые металлы (Cr^{6+} , Mn^{4+} , V^{5+} , Hg^{2+}) и радионуклиды (Pu^{5+} , Pu^{6+} , Np^{5+} , Th^{4+} , U^{6+}) [36-43]». Это возможно только в случае фенолят-аниона.

Автором пропущен один из основных механизмов детоксикации органических веществ в почве – фотосенсибилизационный – за счет инсоляции, хорошо изученный сотрудниками МГУ.

Рисунок 1.7 – Схема проницаемого реакционного барьера (ПРБ) – необходимо указать источник

Диссертант пишет: «При этом проблема состоит в том, что практически все существующие на рынке композиции предназначены для закачки под давлением с целью создания непроницаемых барьеров. Для этой цели широко применяют полиакриламид, жидкое стекло и коллоидный кремнезем [83-87]». А полисахариды, например, ксантан или гуминовые кислоты? Последние производятся тысячами тонн в Уфе! Жидкое стекло в пласте и образует коллоидный кремнезем.

Диссертант пишет: «При использовании метокси- и этоксисиланов реакция гидролиза происходит быстро и общую скорость процесса определяют последующие реакции конденсации и сорбции.» Однако необходимо отметить, что реакции протекают достаточно медленно в нейтральных значениях pH, а последующие конденсации с образованием силоксановой связи зависят от концентрации мономеров.

Рецензент полагает, что должны быть даны комментарии к спектру продукта, приведенному на Рис. 2.3 (^{13}C ЯМР-спектр препарата CNP-APTMS-20D (растворитель - диоксан-d6) в части отсутствия сигнала углерода амидной группы, сопоставимому с сигналами пропантриметоксильного фрагмента

Из таблицы 2.4 – Элементный состав и содержание карбоксильных групп в ССГ производных – следует, что содержание зольности достигает 45%. Это очень высокое содержание. Может быть стоило сделать элементный анализ зольности, чтоб оценить содержание калия.

Относительно полосы «амид 3». Она менее интенсивная по сравнению с полосами амид 1 и 2. Почему в этом случае не видно последних?

Требует более детального комментария Таблица 2.5 – Выход реакции образования амидов при модификации ГВ аминоорганосиланами в органических растворителях и в водной среде.

Диссертант пишет: «Так, при сравнении полученных спектров (рисунок 2.11) видно, что спектр ССГК является суперпозицией спектров исходных ГВ и АПТЭС». Однако на самом деле происходят большие изменения в области 1000 см^{-1} , и эти изменения требуют соответствующих выводов.

Механизм конденсации гидролизованных триалкоксисиланов (силантриолов) в кислой среде, приведенный на рис. 2.29, таковым не является. Логичнее приведенную последовательность стадий назвать схемой реакции.

Наблюдаются неточности. Например, на стр. 92 автор пишет об образовании пятичленного интермедиата, хотя это пентакоординированное производное атома кремния. Стр. 28 – незаконченная фраза, описка в названии закона «Бугера-Ламберта-Бера».

Неточности в списке литературы:

1. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации // М.: изд-во МГУ. 1990. 325 р.
23. Rashid M.A. Geochemistry of marine humic compounds. 2012.
68. Исаев В.С., Владимиров В.А. Аварийно химически опасные вещества // Стратегия

- гражданской защиты проблемы и исследования. 2012. Т. 2, № 1.
111. Schnitzer M.K., Shahamat U., others. Humic substances in the environment. 1972.
206. Kulikova N.A. et al. Slow nitrogen release from humic substances modified with aminoorganosilanes // J. Soils Sediments. 2016.
207. Kulikova N.A. et al. Nitrogen release from natural and aminoorganosilane-modified humic substances // Functions of Natural Organic Matter in Changing Environment. 2013. Vol. 9789400756

Как уже отмечалось выше, появление большого количества замечаний обусловлено объективными факторами, однако они не являются принципиальными, а некоторые из них являются дискуссионными.

Необходимо так же отметить, что основные результаты, полученные автором, будут широко использованы в университетах, сельхозакадемиях, НИИ и других организациях, занимающихся как исследованиями в области плодородия почв, так созданием инновационных технологий защиты окружающей среды.

Так же вынужден констатировать, что блестяще выполненное исследование, хорошо оформленное, завершается разделом «Выводы», который по качеству уступает фактическому материалу и его значимости. Очень трудно в этом разделе выделить, собственно, что относится к выводам на фоне констатации и перечисления фактов.

Личный вклад автора определяющий, и он заключается не только в сборе и анализе литературных данных, постановке задач и разработке их методов решения, но и в проявленном экспериментальном мастерстве в проведении в рамках заявленной тематики работ, выполнении спектральных исследований, подготовке к публикации статей по теме диссертационной работы, выступлении с докладами на профильных научных конференциях, обобщении и интерпретации полученных результатов.

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).

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.

Автореферат достаточно подробно передает содержание диссертации.

Автор отзыва на протяжении многих лет следит за развитием работ лаборатории проф. И.В.Перминовой и может обоснованно сделать следующее заключение: диссертационная работа представляет собой законченное научно-квалификационное исследование, отличающееся проработанностью, строгостью и логичностью постановки задач, научной новизной в части методологии синтеза целевых продуктов - силанольных производных гуминовых кислот на фоне практической значимости как цели исследования, так утилитарной важности конечных продуктов. Диссертационная работа Воликова Александра Борисовича "Синтез, свойства и применение силанольных производных гуминовых веществ для минимизации последствий загрязнения окружающей среды", представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, соответствует паспорту специальности 02.00.03 – органическая химия и 03.02.08 – Экология и полностью отвечает всем критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в соответствии с пунктами 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 342 от 24.09.2013 г. в редакции от 21.04.2016 г., так как разработка методологии и методов синтеза перспективного класса производных гуминовых кислот позволили сформировать новый подход в охране окружающей среды, который, несомненно, будет реализован, что является вкладом не только в химию, но и в экологию, а Воликов Александр Борисович, создавший методологию синтеза силанольных производных гуминовых кислот с практической направленностью, вполне заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – Органическая химия и 03.02.08 – Экология и полностью отвечает всем критериям,

