

на автореферат диссертации Воликова Александра Борисовича на тему: «Синтез, свойства и применение силанольных производных гуминовых веществ для минимизации последствий загрязнения окружающей среды», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности «03.02.08 – Экология» и «02.00.03 – Органическая химия»

Актуальность темы выполненной работы. Известно, что благодаря способности гуминовых веществ (ГВ) связывать как катионы тяжелых металлов, так и органические вещества, физиологической активности они могут быть использованы для очистки промышленных стоков, биорекультивации нарушенных и загрязненных почв и т.д. В настоящее время исследования, направленные на разработку новых методов химической модификации ГВ, с целью придания им заданных функциональных свойств, являются актуальными. Особый интерес представляет способ получения гуминовых производных, иммобилизованных на поверхности тонко- и грубодисперсных субстратов, с образованием адсорбционных слоев с высокой связывающей активностью в отношении различных загрязняющих веществ. Кроме того, эти исследования создают перспективы для более широкого применения гуминовых веществ.

Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Автором впервые проведен синтез силанольных производных ГВ путем взаимодействия полианионов ГВ и аминоалкоксисиланов в водной среде. Установлена зависимость сорбционной способности полученных производных, иммобилизованных на силикагеле, от их строения.

Показано, что силсесквиоксангуминовые комплексы (ССГК) способны сорбироваться на кремнийсодержащих субстратах. Показано влияние pH среды, концентрации и соотношения реагентов, присутствие ионов кальция на скорость перехода фрактал массы – фрактал поверхности для системы силсесквиоксангуминовых комплексов.

Впервые осуществлена иммобилизация силсесквиоксангуминовых комплексов на песке без нарушения гидравлической проницаемости сорбента. Показана возможность использования полученного сорбента в качестве реакционного барьера для очистки загрязненных вод. Автором также показана принципиальная возможность применения силанольных производных гуминовых веществ для восстановления водопрочности почвенных агрегатов с целью улучшения структуры нарушенных почв.

Значимость для науки и производства полученных автором диссертации результатов. В автореферате представлены результаты большой экспериментальной работы, которая позволила автору сделать ряд теоретических обобщений. Работа несомненно имеет практическую значимость. Показан простой и экономичный способ получения силсесквиоксангуминовых комплексов в водной среде без использования органических растворителей. Полученные силанольные производные ГВ могут быть использованы в качестве защитных барьеров для удаления экотоксикантов из промышленных стоков, в качестве вяжущего для восстановления водопрочности почвенных агрегатов.

Замечания. По тексту и оформлению автореферата есть некоторые замечания.

Стр.9: Почему автор использует коммерческие гуматы? Каково происхождение этих образцов? Каковы условия выделения ГВ? Чем отличаются СНР, СНС и СНТ?

Стр.11: «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.». Далее «Это подтверждается и анализом ИК-спектров». Данное положение вызывает сомнения. Полосы поглощения на приведенных спектрах не идентифицированы. Отсутствует типичная для ГВ полоса $1720-1710\text{ см}^{-1}$ валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ карбоновых кислот, интенсивность которой должна снижаться при образовании ССГК, также как и интенсивность связи $\text{C}-\text{O}$ кислот ($1280-1240\text{ см}^{-1}$). При образовании ионной связи на ИК-спектре должны появляться полосы симметричных ($1400-1380\text{ см}^{-1}$) и ассиметричных ($1600-1580\text{ см}^{-1}$) валентных колебаний карбоксилат-иона COO^- . Далее на стр.12 «Сильные полосы, характерные для амидной связи $1650-1550\text{ см}^{-1}$, на спектре не видны.» Однако, на приведенном спектре ССГК четко виден пик 1600 см^{-1} , который можно отнести не только к амидной связи, но и к сопряженным двойным связям $\text{C}=\text{C}$, а также в ароматическом кольце. Поэтому, приведенный ИК-спектр не является достаточным доказательством ионного характера связи. Приведенное выше утверждение противоречит утверждению в выводе 2 «Сделан вывод о частично ковалентном и частично ионном характере связывания.»

Стр.12:«...изучение строения полиэлектролитных силсесквиоксангуминовых комплексов (ССГК), формирующихся в водных растворах АПТЭС-ГВ в процессе конденсации аминосилантриолов. Исследование проводили без выделения ССГЛ из раствора с использованием метода спектроскопии на ядрах ^{29}Si ». Если выход продукта не более 20%, который не выделен из раствора, не соответствует ли приведенный спектр ЯМР не- связанному с гуминовым веществом АПТЭС?

Стр.21. «Так, время перехода минимально при рН 6» На рис.13А – время при рН 6 максимальное – 30ч. Действительно сдвиг в кислую и щелочную область – снижение времени перехода за счет катализа реакции конденсации силанольных групп.

В работе не сделана попытка объяснить с точки зрения химического взаимодействия повышение сорбционной способности модифицированного силанольными производными ГВ силикагеля в отношении азокрасителя «Прямой коричневый ЖХ». Его сорбция изучалась, вероятно, из водных растворов, поэтому предположение, что гидрофобизация поверхности силикагеля является причиной повышения его сорбционной способности с 1.3 до 8.8 г/кг (вывод 4) является сомнительным.

При оформлении автореферата автор допустил некоторые небрежности. Например, в тексте сокращенные обозначения на кириллице (АПТЭС, АГАТС (АГАТЭС на стр.10), в таблице – на латинице. Обозначения, в том числе и сокращенные, должны вводиться после первого упоминания. В табл.1 на стр.11 приведены обозначения CHS-APTES-20;50;100 и только на стр.14. дается пояснение. В табл.1 не приведены погрешности определения азота и углерода, в табл.2 приведено соотношение N/C с точностью, которая вызывает сомнение, при этом не указан метод определения элементного состава. Соотношение N/C получено делением процентного содержания азота к содержанию углерода (данные табл.1), правильнее использовать отношение атомного содержания азота к атомному содержанию углерода. На стр.14. в формула (1) - не указаны размерности.

В выводах следует избегать формулировок «*Это может быть связано с...*».

Несмотря на ряд высказанных замечаний, диссертационная работа обладает высокой научной и практической значимостью.

Материалы диссертации опубликованы в достаточном количестве в ведущих научных журналах, получено 2 патента, апробация работы проведена на представительных международных конференциях.

Заключение. Выполненная диссертационная работа на тему: «Синтез, свойства и применение силанольных производных гуминовых веществ для минимизации последствий загрязнения окружающей среды» представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности «03.02.08 – Экология» и «02.00.03 – Органическая химия» полностью удовлетворяет требованиям, установленным в п. 2 «Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», утверждённого ректором Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова 27 октября 2016 года, а её автор заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук.

Доктор химических наук по специальности:

05.17.07. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Жеребцов Сергей Игоревич



Полное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук»

Должность: главный научный сотрудник, зав. лабораторией химии бурых углей

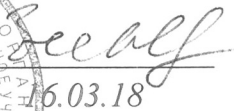
Адрес: просп. Советский, д. 18, г. Кемерово, 650000; <http://www.coal.sbras.ru>

Телефон: 8(384-2) 36-34-62, 8(384-2)36-33-71

Адрес электронной почты: sizh@yandex.ru ; centr@coal.sbras.ru ;

Подпись заверяю:

Ученый секретарь ФИЦ УУХ СО РАН



16.03.18

Зиновьев В.В.