

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации **ВОЛИКОВА Александра Борисовича**

«Синтез, свойства и применение силанольных производных гуминовых веществ для минимизации последствий загрязнения окружающей среды», представленной на соискание

ученой степени кандидата химических наук

(Специальности 02.00.03 – Органическая химия и 03.02.08 - Экология)

Хорошо известно высказывание академика В. И. Вернадского о том, что гумус является *продуктом коэволюции живого и неживого планетарного вещества* и до относительно недавнего времени определение гуминовых веществ (далее – ГВ) носило исключительно философский, нежели, чем химический смысл. Причина этого заключается в том, что ГВ представляют собой сложную смесь, состоящую из природных соединений, органических молекул с высокой молекулярной массой, а также неорганических микроэлементов, образующуюся на ряде промежуточных стадий процесса минерализации органического вещества отмирающих организмов (растительного либо животного происхождения) под действием соответствующих микроорганизмов и/или абиотических факторов среды.

Представляется чрезвычайно важным осознание того факта, что образование ГВ представляет собой второй (!) по масштабности процесс превращения органического вещества после фотосинтеза – по данным разных авторов ежегодно в процесс гумификации вовлекается от 0.6 до  $2.5 \cdot 10^9$  т углерода. В отличие от синтеза *in vivo*, образование ГВ не обусловлено генетически, а протекает в полном соответствии с основным природным принципом – *принципом естественного отбора*. В соответствии с этим принципом сохраняются лишь устойчивые к биодegradации (биоразложению) структуры. В результате образуются стохастические или вероятностные смеси молекул переменного состава и нерегулярного строения, для которых основные законы классической термодинамики, а также теории строения вещества оказываются неприменимы.

В настоящее время широкое применение ГВ находят в сельском хозяйстве. Внесенные вместе с удобрениями они изменяют физические свойства почвы: повышают влагоемкость легких почв, водопроницаемость тяжелых, улучшают структуру почвы, уменьшают ее плотность.

В связи с вышеизложенным как актуальность, так и научная ценность, в сочетании с практической значимостью диссертационной работы А.Б. Воликова, посвященной разработке способа синтеза силанольных производных ГВ без использования органических растворителей, исследовании сорбционной способности химически модифицированных производных на субстратах различной дисперсности, а также разработки новых решений по созданию и

установке проницаемых реакционных барьеров с помощью наливных скважин не вызывает сомнений.

Основная цель, сформулированная автором диссертационного исследования, выполненного на стыке двух специальностей «Органическая химия» и «Экология», заключается в разработке способа введения силанольных групп в молекулярный ансамбль ГВ без использования токсичных органических растворителей. Необходимо особо подчеркнуть ряд специфических требований, предъявляемых к модифицированным производным: 1) растворимость в водной среде, 2) способность вызывать модификацию поверхности гидроксилсодержащих субстратов различной степени дисперсности, 3) способность полученных в ходе модификации субстратов извлекать экотоксиканты из водных растворов и, наконец, 4) отсутствие токсичности модифицированных субстратов во всем диапазоне концентраций. Поиск решений для реализаций таких требований представляется чрезвычайно важным.

В предпосланном работе обзоре литературы подробно рассмотрены все вопросы, необходимые для введения читателя в круг задач, решаемых диссертантом в своем исследовании. Так, рассмотрены связывающие свойства ГВ в отношении тяжелых металлов и органических экотоксикантов; иммобилизация ГВ и сорбционные свойства гуминовых пленок; подробно рассмотрены подходы, приводящие к иммобилизации органических пленок на минеральных поверхностях, среди которых особое внимание уделяется модификации поверхности функциональными органосиланами. Последнее связано с тем, что органосиланы можно использовать в качестве спейсеров между неорганической подложкой и органическим слоем. В литературном обзоре рассматривается также еще одна из актуальных проблем минимизации последствий загрязнения подземных вод, а именно – инъекционная установка проницаемых реакционных барьеров.

Структурно вторая часть диссертации, в которой рассматриваются и обсуждаются результаты собственных исследований автора, может быть условно (поскольку все они неразрывно связаны между собой) разделена на несколько подразделов. В одном из них описаны синтез и особенности строения силанольных производных гуминовых веществ, представлены результаты изучения их сорбционных свойств в статических условиях. Рассмотрены реакции гидролиза алкоксисилильных и силэсквиоксанпроизводных ГВ, выполнена чрезвычайно трудоемкая часть работы, связанная с оценкой сорбционной способности силанольных производных ГВ, а также расчетом корреляции «структура – сорбционная способность» силанольных производных ГВ. Проведено подробное исследование

свойств адсорбционных слоев силсесквиоксангуминовых производных и различных комплексов.

Представляется чрезвычайно интересным использованный для этой цели подход, основанный на модификации стеклянных слайдов с атомно-гладкой поверхностью, используемых в качестве подложки для производства ДНК-чипов. Это дало возможность не только изучить морфологию иммобилизованных адсорбционных слоев силанольных производных ГВ, но и определить их гидрофобность.

Логическим продолжением изучения сорбционных свойств в статических условиях, стала разработка методов иммобилизации силанольных производных ГВ на грубодисперсных субстратах в динамических условиях. И в этом разделе мы видим насколько целенаправленно и скрупулезно диссертант подошел к выполнению своего исследования.

Для решения проблемы, вызванной малой удельной площадью поверхности грубодисперсных субстратов (песок, гравий), в работе предложен подход, связанный с иммобилизацией густой трехмерной сетки органического сорбента с использованием активных сорбционных сайтов песка для ее закрепления. С этой целью автором работы изучена динамика конденсации силанольных производных в водной среде методом *in situ* малоуглового рентгеновского рассеяния, который позволил определить размер частиц и определить их фрактальную размерность.

Пожалуй, одной из ключевых частей работы, без сомнения, стало выделение гуминовых веществ из коммерческих препаратов в твердом виде и последующий перевод их в водорастворимую форму. Без нее дальнейшая работа была бы невозможной. Далее следует физико-химическая характеристика выделенных препаратов ГВ. Для этой цели в диссертации использован целый арсенал современных физико-химических методов: элементный состав препаратов ГВ определяли на элементном С, Н, N анализаторе, определение содержания кремния выполнено спектрофотометрическим методом, набор характеристических функциональных групп выявлен методом спектроскопии ИК, строение препаратов ГВ установлено методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии. И это лишь часть использованных методов. Все они подробно рассмотрены в диссертации в разделе «Материалы и методы».

На основании результатов, полученных с использованием различных физико-химических методов автором с высокой надежностью идентифицированы основные функциональные группы ГВ. Отметим, что результаты, полученные различными методами, не только согласуются, но и удачно дополняют друг друга.

Из полученных в работе результатов, прежде всего, хотелось бы отметить следующие:

1. Путем введения силсесквиоксанных структур (модификация с использованием в т.ч. аминоалкоксисиланов и формирование полиэлектролитных комплексов) получен новый тип силанольных производных ГВ.
2. В результате функционально-группового и спектрального анализа силсесквиоксангуминовых комплексов установлено, что выход реакции амидирования карбоксильных групп ГВ не зависит от типа органосилана и источника ГВ и обычно не превышает 20% в выбранных условиях проведения эксперимента.
3. Выявлена ведущая роль введенных силанольных групп в процессах связывания с гидроксилсодержащими поверхностями.
4. Предложено обоснование увеличению сорбционной активности силикагеля при модификации его силанольными производными ГВ. К числу возможных причин можно причислить обнаруженную, на основании измерения краевого угла смачивания, гидрофобизацию поверхности силикагеля.
5. Выявлена зависимость способности ССГК к иммобилизации на грубодисперсных субстратах в условиях динамической сорбции от фрактальной упорядоченности таких субстратов.
6. И, наконец, заключительное положение: показана возможность применения ССГК, иммобилизованных на грубодисперсном субстрате, в качестве реакционного барьера для очистки загрязненных вод. Чрезвычайно важным представляется выявленное отсутствие токсичности водных вытяжек почв после многократной обработки ССГК.

По мнению оппонента, обсужденные выше результаты составляют основную научную новизну работы.

Содержание опубликованных работ и автореферата соответствует содержанию диссертации. Принципиальных замечаний по работе, которые бы ставили под сомнения, сделанные на ее основе выводы и основные положения, выносимые на защиту, у оппонента нет. Отметим некоторые недочеты, часть из которых носят дискуссионный характер.

1. В тексте диссертации и автореферата встречаются неудачные, с точки зрения оппонента, выражения и словосочетания, например, *«резонансы на спектре ЯМР соответствуют атомам кремния...»* (стр. 64). Далее, спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  на стр. 65 диссертации представляется мало информативным. Без указания числа накоплений, концентрации вещества остаются не ясными причины столь сильных уширений сигналов, наблюдаемых в спектре. Из текста диссертации остаются не вполне понятны доводы, позволившие автору отнести сильно уширенный сигнал, проявляющийся в области -70 м.д., к 3D-олигомерам.

2. Подпись к спектру ИК ССГ комплексов (рис. 2.11 на стр. 64) не содержит ссылки на прибор, условия съемки, растворителя и т.п., что сильно затрудняет его анализ. Аналогичные замечания можно отнести практически ко всем спектральным данным, представленным автором в тексте диссертации, см., например, рисинки 2.1 (стр. 50), 2.7 (стр. 60) и целый ряд других.
3. К сожалению, остались и чисто технические опечатки, которые, не умаляя полученных автором результатов, тем не менее следовало бы выверить в конечном варианте диссертации. Например, «... на ядрах  $^{13}\text{H}$ ...» (стр. 118).
4. Упоминание в методике исследования ГВ на стр. 122 параметров съемки спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$  факта интегрирования различных групп сигналов для выполнения количественного анализа, с учетом качества представленных в тексте диссертации спектров ЯМР (низкое соотношение сигнал : шум, отсутствие числа накоплений), требует более детального обсуждения использованного для этого подхода. Эта задача представляется более трудоемкой, чем это следует из представленных данных.

По своей актуальности, уровню поставленных и решенных задач, объёму и качеству экспериментальных данных, новизне и значимости полученных научных результатов представленная диссертационная работа 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 - Воликов Александр Борисович - заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 03.02.08 – Экология и 02.00.03 – Органическая химия.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования Российский национальный исследовательский  
медицинский университет им. Н.И. Пирогова Министерства  
здравоохранения Российской Федерации  
Заведующий кафедрой химии и отделом  
медицинской химии и токсикологии,  
профессор РАН, доктор химических наук по  
специальности 02.00.03

117997 г. Москва, ул. Островитянова, д. 1  
[negrebetsky1@rsmu.ru](mailto:negrebetsky1@rsmu.ru), 8-916-853-71-13

