

## О Т З Ы В

официального оппонента Белоглазкиной Елены Кимовны  
на диссертационную работу Ощепкова Максима Сергеевича  
«РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ  
ФЛУОРЕСЦИРУЮЩИХ ИНГИБИТОРОВ СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ ДЛЯ  
ВОДОБОРОТНЫХ СИСТЕМ И УСТАНОВОК ОБРАТНОГО ОСМОСА»  
на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.8.  
Химия элементоорганических соединений (химические науки)

Развитие современных технологий водоочистки и водоподготовки невозможно без глубокого теоретического понимания механизмов, по которым происходят физико-химические процессы в используемых системах, в частности процесс солеотложения, возможности контролировать эти процессы и по возможности предотвращать их. В значительной мере важность подобных исследований определяется растущей потребностью разработки научных подходов к созданию доступных отечественных химических ингибиторов нежелательных процессов в водных растворах, а также систем детекции, позволяющих отслеживать и контролировать их протекание. В этой связи очень перспективным является научное направление, находящееся на стыке органической и элементоорганической химии, химической технологии и различных отраслей промышленности (металлургия, нефтепереработка, энергетика и др.), и связанное с поиском и разработкой технологии получения нового поколения флуоресцентных ингибиторов солеотложений, установлении и уточнении при их помощи механизмов действия на солеобразование, и совершенствовании на базе этих фундаментальных знаний практики технологического применения ингибиторов. При этом в синтетическом плане для создания подобных соединений перспективным является использование микрофлюидных технологий, позволяющих получать высокие выходы целевых продуктов при минимизации времени реакции и рисков производства. Именно в этой области выполнено диссертационное исследование М.С. Ощепкова. Учитывая недостаточную разработанность данного научного направления, можно считать, что исследования в этой области являются высоко **актуальными**.

Рецензируемая диссертация построена традиционным образом, состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и библиографии, а также приложений. Работа изложена на 276 страницах машинописного текста, список цитируемой литературы включает 363 наименования.

В *обзоре литературы* подробно представлены сведения об использовании микрофлюидных устройств в препаративной химии и его перспективах. Рассмотрены и классифицированы химические соединения, замедляющие процесс формирования отложений, и флуоресцентные ингибиторы солеотложения, включая их методы получения и промышленное использование. В отдельном разделе обзора литературы обсуждены общепринятые механизмы субстехиометрического ингибирования и свойственные им противоречия. На основании представленных данных сделан обоснованный вывод об имеющихся в литературе несостыковках в данных об эффективности одних и тех же ингибиторов солеотложения, а также противоречии общепринятых представлений о механизме действия ингибиторов солеотложения с получаемыми экспериментальными результатами. Кроме того, выявлено, что использование микрожидкостных технологий в препаративной органической и элементоорганической химии может позволить успешно провести реакции, невозможные с использованием традиционных методов; при этом в литературе крайне мало примеров многостадийных циклов получения целевого продукта в условиях микропотока, а ингибиторы солеотложения в таких условиях ранее не получали.

Исходя из этого сформулирована **цель** исследования: синтез и разработка технологии получения нового поколения флуоресцентных ингибиторов солеотложений, уточнение на их основе механизма действия ингибиторов с помощью флуоресцентной визуализации, и совершенствование на базе этих фундаментальных знаний практики применения ингибиторов в технологиях циркуляционных теплообменных систем, опреснения и деминерализации морских и артезианских вод.

Для достижения поставленной цели автором выполнялись следующие **основные задачи**:

- разработка методов получения флуоресцентных ингибиторов солеотложения двух структурных типов, в том числе – с применением микрофлюидных технологий;
- изучение оптических свойств и ингибирующей способности синтезированных ингибиторов в условиях лабораторных, стендовых и опытно-промышленных испытаний и создание флуоресцентных сенсорных материалов для контроля содержания фосфорсодержащих ингибиторов солеотложения в водных средах;
- визуализация флуоресцентных ингибиторов в модельных системах «пересыщенный раствор малорастворимой соли» в статических условиях и «концентрат малорастворимой соли – мембрана» в процессе работы установки обратного осмоса;
- уточнение на основе полученных сведений теории действия ингибиторов минеральных отложений.

Наиболее яркие **научно-практические достижения** представленной работы следующие:

- Создание на оптической платформе 1,8-нафталимида химических соединений для автоматизированного on-line контроля содержания ингибиторов солеотложения на объектах водоподготовки, основанных на флуоресцентном контроле их концентрации. При этом была разработана и внедрена технология получения полимерных ингибиторов солеотложения на основе акриловой кислоты и сополимера акриловой и моноэфира фумаровой кислот, содержащих флуоресцентную метку и проведены стендовые и опытно-промышленные испытания флуоресцентного полимерного ингибитора солеотложения на узле водоподготовки АО «ЭКОС-1».
- Применение условий синтеза в микропотоке для протекающих с большой скоростью реакций хлорирования и N-ацилирования на примере многостадийного синтеза новых флуоресцентных маркеров на основе 1,8-нафталимида. Сравнение с традиционным методом проведения подобных синтезов и установление большей эффективности микрофлюидного метода.

- Впервые в мировой практике в условиях микропотока получен флуоресцентный полимерный ингибитор солеотложения. При этом удалось подобрать условия получения узкого диапазона распределения молекулярных масс флуоресцентно меченого полиакрилата при уменьшенном содержании гипофосфита натрия.
- Предложен принципиально новый подход для контроля концентрации фосфорсодержащих ингибиторов солеотложения (органофосфонатов и пирофосфатов), основанный на новых флуоресцентных сенсорных материалах. Впервые осуществлена визуализация ингибитора в процессе выделения малорастворимых солей на мембранах обратного осмоса с применением флуоресцентного бисфосфоната и флуоресцентного полимера, что позволило существенно продвинуться в понимании механизмов формирования отложений и в разработке стратегий борьбы с ними.
- На основании полученных данных впервые в мировой практике выдвинуты новые представления при формировании зародышей кристаллов солеотложений с гетерогенный механизм сорбции ионов на частицах «нанопыли».

Следует особо подчеркнуть, что работа может быть исключительно высоко оценена как в плане ее практической значимости (для выработки рекомендаций по используемым ингибиторам, их дозировок в водооборотных системах на объектах теплоэнергетики и в процессах деминерализации и обессоливания морских и артезианских вод), так и с теоретической точки зрения как принципиально важное для понимания процессов взаимодействия в системах «пересыщенный раствор – ингибитор» и «рассол-ингибитор-мембрана» исследование, дополняющее знания о природе процессов, протекающих в ходе обратного осмоса.

Безусловно, очень красивым разделом работы является часть, посвященная 3D-флуоресцентной визуализации объемной структуры твердых частиц, образующихся при образовании кристаллов гипса из рассолов, в которой удалось отследить ранние и поздние этапы образования кристаллов, что дало ключи к пониманию механизмов их формирования.

Предложенный в работе флуоресцентный ингибитор солеотложения с высокой ингибирующей эффективностью и возможностью on-line мониторинга содержания ингибиторов в производственных условиях на объектах теплоэнергетики был создан на основе акриловой кислоты экологически безопасным способом. Он может быть использован в качестве доступной альтернативы для дорогостоящих и гораздо менее экологичных европейских и американских аналогов. Результаты испытаний показали высокую ингибирующую эффективность и оптическую стабильность в реальных условиях, что подтверждено актом промышленных испытаний.

В *экспериментальной части* диссертации приводятся данные, необходимые для анализа и понимания полученных автором результатов, а также проверки их достоверности. Приведены сведения о синтезе целевых соединений и использованных экспериментальных методах. Достоверность полученных результатов и выводов обоснована применением комплекса современных экспериментальных физико-химических методов.

Основное содержание диссертационного исследования отражено в 51 печатной работе, в том числе в 22 статьях, включенных в перечень ВАК (в том числе, 7 статей в журналах уровня Q1), 5 патентах и 20 тезисах докладов.

Таким образом, на основании анализа текста работы и публикаций автора можно заявить, что **цель** работы, сформулированная в постановочной части, автором **достигнута**, а сопутствующие ей **задачи выполнены**. Представленные в работе **научные положения, выводы и рекомендации** являются обоснованными. Автореферат и публикации **полностью отражают** содержание диссертации.

Работа практически лишена методических, синтетических и серьезных оформительских недостатков. Тем не менее, по диссертации могут быть сделаны некоторые частные замечания:

1. В тексте работы (раздел 2.1) желательно было бы пояснить, чем определялся выбор флуорофорного фрагмента для введения в флуоресцентные мономеры и полимеры: его оптимальностью для использования в технологии и детектирования, устойчивостью в требуемых условиях, положением максимума поглощения/флуоресценции, что-то иное?

2. При оптимизации условий получения N-замещенных 4-морфолин-1,8-нафталимидов было установлено, что оптимальный избыток морфолина составляет 10-20 экв по отношению к исходному ангидриду, а далее конверсия начинает падать. Объяснение этого факта понижением полярности среды, по мнению оппонента, требует дополнительного подтверждения, и альтернативно может быть связано, например, с образованием водородных связей между молекулами морфолина при увеличении его концентрации и образованием агрегатов, обладающих пониженной нуклеофильностью.
3. По схеме синтеза 4-морфолин-1,8-нафталевого ангидрида **13** имеется и другой вопрос. Протекает ли в этих условиях побочная реакция морфолина с ангидридной группой с раскрытием ангидридного цикла?
4. При сравнении выходов получаемых соединений по реакции N-ацилирования в микропотоке и в колбе (Таблица 2.1) не очень понятно, почему микропоток дает существенные преимущества по выходу продуктов в одних случаях (соединения **3**, **6**, **9**, **14**), тогда как при получении соединений **10** и **15** выходы в колбе и микропотоке соизмеримы. Связан ли этот факт с химическими особенностями используемых соединений, или особенностями выделения и физических свойств?

В целом, несмотря на отмеченные замечания, диссертация представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу на актуальную тему синтеза и разработка технологии получения нового поколения флуоресцентных ингибиторов солеотложений, уточнения механизма действия ингибиторов солеотложений для использования в технологических системах. В работе решена важная научно-прикладная задача – создание химических соединений на основе 1,8-нафталимида для автоматизированного on-line контроля содержания ингибиторов солеотложения на объектах водоподготовки, основанного на флуоресцентном контроле их концентрации.

Работа соответствует заявленной специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений (химические науки). Результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение. В диссертации на основании

выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение.

На основании проведенного анализа можно заявить, что представленная работа удовлетворяет требованиям п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842 (в ред. Постановлений Правительства РФ от 21.04.2016 № 335, от 02.08.2016 № 748), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Ощепков Максим Сергеевич, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений (химические науки).

**Официальный оппонент:**

доктор химических наук  
по специальности 02.00.03 – органическая химия  
и 02.00.08 – химия элементоорганических соединений,  
профессор кафедры органической химии  
Химического факультета МГУ

Белоглазкина Е.К.

Декан Химического факультета  
МГУ имени М.В. Ломоносова,  
Чл.-корр. РАН



Калмыков С.Н.

Почтовый адрес: 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Телефон: +74959391234

Адрес электронной почты: [bel@org.chem.msu.ru](mailto:bel@org.chem.msu.ru)

Наименование организации:

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»,  
Химический факультет

10 сентября 2021 г.