

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ощепкова Максима Сергеевича на тему “Разработка технологии получения и исследование новых флуоресцирующих ингибиторов солеотложения для водооборотных систем и установок обратного осмоса”, выполненную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности: 1.4.8. –химия элементоорганических соединений.

Широкое применение в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и других областях нашли комплексоны. Среди этих сфер одним из важнейших направлений их использования являются различные технологии очистки воды на нефтяных месторождениях, системах водяного охлаждения и теплоснабжения и др.. В результате чего удается предотвратить загрязнение оборудования отложениями малорастворимых солей и продуктов коррозии, что ведет к значительной экономии топливных и водных ресурсов. Среди таких реагентов наибольшее место на практике занимают фосфорорганические и полимерные соединения. За годы использования комплексонов сложились общепринятые представления о механизме действия ингибиторов на солеотложение. Адсорбцией их на поверхности, приводящей к прекращению роста кристаллов солей, комплексообразованием, а также другими процессами объясняют ингибирование образования накипи. Однако, чем дольше используются эти реагенты, тем больше накапливается фактов, противоречащих общепринятым механизмам. Принимая это во внимание, актуальной является задача получения таких реагентов, которые позволили бы визуализировать солеобразование в реальных условиях. Решению этой проблемы и посвящена диссертационная работа М.С. Ощепкова.

Автором в ходе работы разработана технология и исследованы свойства новых ингибиторов солеотложения для водооборотных систем, содержащих флуорофорные метки, что позволило наглядно наблюдать за их действием. Кроме того, он в работе также попытался решить еще одну актуальную задачу. Наряду с классическими методами синтеза как исходных, так и целевых реагентов, диссертант предложил для их получения микрофлюидную технологию. Хотя этот метод имеет пока ограниченное число примеров, интерес к нему в последнее время все больше возрастает.

Диссертационная работа Ощепкова М.С. построена традиционно и включает в себя литературный обзор, обсуждение собственных результатов, экспериментальную часть.

Литературный обзор непосредственно связан с темой диссертации и формально включает в себя два раздела. В первом обобщены сведения об использовании микрожидкостных технологий в органической химии и второй, где представлены литературные данные о синтезе и поведении ингибиторов солеотложения. Автором в первой части обзора убедительно показано, что внедрение микрофлюидных систем в органическом синтезе в последнее время становится реальной альтернативой традиционным методам в лабораторной практике. Хотя набор таких превращений пока еще ограничен, однако преимущество этого подхода очевидно.

В литературном обзоре также достаточно полно представлены сведения о химических соединениях, препятствующих солеобразованию в процессах промышленного водопотребления.

Даны примеры как применяемых комплексонов, так и новых ингибиторов солеотложения, содержащих флуоресцентную метку. Помимо методов получения и их использования на практике в обзоре проведен анализ данных по механизму ингибирования солеотложения различными комплексонами и показано, что во многих случаях наблюдаются разночтения в теоретических и практических результатах. Подводя итог этой главы, автор делает вывод, что визуализация действия ингибитора в процессе формирования осадка с помощью флуорофорной метки должна прояснить истинную картину солеобразования.

Учитывая это, основную задачу собственного исследования диссертант поставил как разработку методов синтеза двух типов ингибиторов - бисфосфонаты и полимеры, на основе акриловой и аспарагиновой кислот, содержащих флуорофорный маркер, что позволило бы ему визуализировать весь процесс и, тем самым, снять разногласия в механизме их действия на солеотложение. В обоих случаях для введения маркера автором был использован ангидрид 1,8-нафталево́й кислоты, который легко подвергался аминолитису с образованием флуоресцентных 1,8-нафталимидов. Диссертанту в работе предстояло осуществить не только синтез целевых реагентов, но и в реальных условиях изучить их оптические свойства и ингибирующую способность. На первом этапе, используя традиционные методики, был осуществлен синтез мономеров ряда 4-замещенных 1,8-нафталимидов, содержащих аллильную группировку. Пропагандируя реакции в микрожидкостном реакторе, автор провел сравнительную оценку эффективности на стадии получения исходных мономеров (хлорирование ангидрида 1,8-нафталево́й кислоты, нуклеофильное замещение атома хлора в нафталиновом кольце, N-аллилирование и др.) В результате сравнения методов синтеза в классических условиях и в микрореакторе было показано, что в последнем случае выход целевых продуктов был выше на 10%. Далее микрофлюидная технология была перенесена на синтез полимерных ингибиторов, в начале на модельном опыте полимеризации акриловой кислоты, а затем на ее сополимеризации с нафталимидным мономером. Были также получены сополимеры акриловой и фумаровой кислот. Данные по ингибирующей способности полученных полимеров показали, что введение флуоресцентной метки в их состав не влияет на ингибирующую эффективность, а, кроме того, интенсивность люминесценции практически не меняется от наличия в растворе ионов различных металлов. Среди семи композиций автором выбраны два полиакрилата с флуорофорами на основе алкокси-1,8-нафталимида, обладающие высокой ингибирующей способностью в сочетании с высоким квантовым выходом. К достоинству работы может быть отнесен факт переноса технологии получения ингибитора в лабораторных условиях на опытно-промышленное производство. На промышленной площадке ООО НПФ «ТРАВЕРС» была произведена наработка опытной партии данного полимера в количестве 980 кг, которая успешно прошла испытания в реальных условиях, о чем можно судить по Актам внедрения.

К другой группе ингибиторов, изученных диссертантом, относятся фосфорорганические соединения. В отличие от полимерных антискалантов, как было показано в литобзоре, фосфорорганические реагенты с флуоресцирующим заместителем известны только лишь в качестве

диагностических средств в медицине. Принимая это во внимание, Ощепков М.С. попытался на следующем этапе работы, используя 1,8-нафталимидные производные, ввести их в хорошо себя зарекомендовавшие в качестве ингибиторов солеотложения бисфосфонаты (ОЭДФ, НТФ и др.) Для чего были предложены два метода, основанные на классических в области ФОС реакциях Арбузова, Абрамова, Кабачника-Филдса. Исследование оптических свойств показало, бисфосфонатосодержащие нафталимиды имеют спектры поглощения и флуоресценции сходные с полиакрилатами, рассмотренные ранее. Кроме того, было установлено, что бис-фосфонат с самым коротким спейсером, связывающим его с нафталимидным фрагментом, способен к дополнительной координации катиона Ca^{2+} с карбонильной группой. Этот факт был подтвержден кванто-химическими расчетами комплексов кальция с флуоресцентными бисфосфонатами.

Заслуживает внимание раздел, посвященный использованию криополимеров для флуоресцентного детектирования фосфорных ингибиторов солеотложения. В начале на примере мономера, а затем полимера в виде криогеля на основе диметилакриламида и N-аллил-1,8-нафталимиды была показана возможность для определения концентрации фосфорсодержащих ингибиторов солеотложения с помощью ЯМР, УФ и флуоресцентной спектроскопии.

Далее в работе, осуществив синтез двух новых типов флуоресцентных маркеров, автор попытался, используя их оптические свойства, определить степень их участия и место локализации в процессе накипеобразования. И, тем самым, уточнить и дополнить современные представления о действии ингибиторов солеотложения. Как можно судить по представленным результатам, М.С. Ощепков успешно справился с этой проблемой. Ему удалось с использованием метода лазерного динамического светорассеяния, а затем с участием синтезированных ингибиторов впервые показать роль примесных частиц, так называемой “нано-пыли”, всегда присутствующих в растворе, на ход ингибирования отложений. Для визуализации процесса кристаллизации солей жесткости были применены три маркера: один фосфорорганический и два полиакрилата. В ходе экспериментов был выполнен большой объем работы по изучению влияния различных факторов на процесс солеотложения мела, гипса и других солей из рабочих растворов и было установлено, что ингибитор вначале покрывает примесные частицы “нано-пыли” с образованием яркого кристаллического стержня, на котором затем происходит кристаллизация скалантов без участия ингибитора. Визуализация этого процесса позволила диссертанту выявить еще один фактор в образовании накипи при водообороте, который ранее не принимался в учет. Это в какой-то степени дало возможность снять противоречия и дополнить представления о механизме действия ингибиторов солеотложения. Аналогичная работа была проведена и по визуализации процесса обратного осмоса.

Заслуживает внимание и завершающий раздел диссертации, где оба типа флуорофоров, полученных автором, помимо основного направления как антискаланты показали перспективные результаты в медицине. Так, нафталимид с бис-фосфоновым фрагментом проявил себя как индикатор патологической кальцификации мягких тканей, тогда как полиакрилаты показали способность целевой доставки лекарственных средств к мишени.

В экспериментальной части достаточно подробно приведены как методы синтеза новых соединений, так и аналитические методики, позволяющие оценить их эффективность.

Полученные результаты не вызывают сомнения, так как для доказательства состава и строения как конечных, так и промежуточных соединений автором широко использованы современные методы физико-химического анализа.

Таким образом, поставленная диссертантом цель достигнута. Во-первых, на основе 1,8-нафталимида осуществлен синтез новых флуорофоров, позволивших визуализировать процесс солеотложения, что дало возможность выявить новые факторы в их действии. Во-вторых, в области органической химии, будучи приверженцем новых приемов, им успешно была использована микрофлюидная технология для получения целевых соединений. И, наконец, что в настоящее время достаточно редко, Ощепкову М.С. свои результаты удалось внедрить в практику, положительно опробовав в реальных условиях.

Подводя итог, можно отметить многопрофильность и высокий экспериментальный уровень работы. Пять патентов РФ служат подтверждением новизны и приоритета полученных результатов.

Положительная оценка экспертами Российского фонда фундаментальных исследований и научного фонда исследования М.С. Ощепкова, а также публикация результатов в изданиях с высоким импакт-индексом также указывает на высокий уровень работы.

Полученные автором результаты могут представлять интерес для специалистов, занимающихся в области фосфорорганических соединений, химии полимеров, а также в области медицинской и технической химии.

Хотя впечатление от работы самое благоприятное, нельзя не сделать ряд замечаний по ее тексту: в списке литературы имеется повтор ссылок (133 и 144; 169 и 174), текста (стр. 124); неточности в формулах и нумерации соединений (стр. 42, 46, 47, 79, 101, 103, 130, 178, 183, 184, 227). Следует отметить, что диссертация хорошо оформлена и число таких погрешностей незначительно. Помимо технических погрешностей при чтении диссертации возникают вопросы по сути работы. Так, на стр. 119 представлены результаты исключительно спектров ПМР, характеризующие взаимодействие бисфосфоната с ионами кальция. В то же время данные на ядрах ^{31}P , ^{13}C , которые не приведены, могли бы дать на основе координационных сдвигов дополнительную информацию о строении возможных комплексов.

- если для полиакрилата прошла успешно апробация на опытно-промышленной установке в качестве ингибитора солеотложения, то из работы не ясно найдут ли свое место в этих процессах бис-фосфонаты, или их стоимость, доступность сырья делает их не конкурентноспособными.
- можно ли уже на этапе опытных работ отметить преимущества разработанных реактивов по сравнению с импортными аналогами.

- можно ли сегодня оценить ориентировочный экономический эффект от применения полиакрилата в качестве ингибитора солеотложения на основе акта о проведении промышленных испытаний

- и, последнее, учитывая уровень работы, по моему мнению, выводы из диссертационной работы, должны начинаться с обобщающегося, указывающего на вклад диссертанта в развитие теории ингибирования минеральных отложений, на реализацию нового направления: визуализация солеобразования в водных системах с помощью флуорофорных реагентов.

М.С. Ощепковым выполнено интересное исследование, где чисто теоретические проблемы непосредственно сочетаются с решением практических задач.

Материалы диссертационной работы достаточно полно представлены в научных публикациях и докладывались на конференциях различного уровня.

Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации.

По актуальности, научной новизне, по достоверности полученных результатов и их практической значимости диссертационная работа удовлетворяет требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК, утвержденном постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013 (в редакции от 01.10.2018) и является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по разработке технологии получения новых флуоресцентных ингибиторов солеобразования для водооборотных систем, имеющей важное как теоретическое, так и прикладное значение для развития органической и технической химии.

Ощепков Максим Сергеевич, по моему мнению, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности; химия элементоорганических соединений – 1.4.8.

Официальный оппонент
 Ведущий научный сотрудник
 лаб. "Фосфорорганических соединений"
 ИНЭОС РАН
 Доктор химических наук
 ФГБУН "Институт
 элементоорганических соединений
 им. А.Н. Несмеянова" РАН
 Москва 119991
 ул. Вавилова 28
 8-968-686-24-43
 e-mail: fos@ineos.ac.ru



Козлов В.А.

ПОДПИСЬ
 УДОСТОВЕРЯЮ
 ОТДЕЛ КАДРОВ ИНЭОС РАН

Специалист по кадрам

Девлятбаева Э.С.

Дата 30.09.2021.