

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОХ РАН)**

Ленинский пр., д.47, Москва, 119991

Тел. (499) 137-29-44

Телефакс (499) 135-53-28

E-mail: SECRETARY@ioc.ac.ru

<http://ioc.ru>

ОКПО 02699435, ОГРН 1027700304323,

ИНН/КПП 7736029435/773601001

05.10.2021 № 12104 - 520/2171-01

На № _____

Утверждаю

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Института
органической химии им. Н.Д.
Зелинского Российской академии
наук
Академик, доктор
химических наук



Егоров М.П.

« 05 » октября 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Ощепкова Максима Сергеевича «Разработка технологии получения и исследование новых флуоресцирующих ингибиторов солеотложения для водооборотных систем и установок обратного осмоса», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений.

Диссертационная работа Ощепкова М.С. посвящена разработке технологии получения нового поколения флуоресцентных ингибиторов солеотложений и внедрению в практику применения ингибиторов в технологиях циркуляционных теплообменных систем, опреснения и деминерализации морских и артезианских вод. Отложения минеральных солей на поверхностях технологического оборудования представляют серьезную инженерную проблему в системах водопользования различных отраслей промышленности. В настоящее время в качестве ингибиторов солеотложения применяют производные фосфоновых кислот и различные модификации поликарбоксилатов (полиакрилаты,

поликарбонисульфонаты). Однако для полиакрилатов существует проблема аналитического контроля содержания ингибиторов на различных объектах теплоэнергетики и нефтедобывающего комплекса. В случае фосфонатов существующие методы контроля не позволяют автоматизировать этот процесс и осуществлять мониторинг в режиме реального времени.

В настоящее время в России не производятся отечественные полимерные флуоресцентные ингибиторы, а фосфорсодержащие флуоресцентные ингибиторы отсутствуют как в России, так и за рубежом. Поэтому **актуальность** данного исследования обусловлена необходимостью создания новых отечественных ингибиторов со встроенными флуоресцентными метками, новых методов контроля концентрации ингибиторов солеотложения в режиме реального времени и уточнения теоретических основ действия ингибиторов.

Рукопись диссертации объемом в 276 страниц построена традиционным образом (введение, литературный обзор, обсуждение собственных результатов, экспериментальная часть, выводы и перечень использованных литературных источников, насчитывающий 363 наименования). Содержательная часть работы имеет логичную структуру и ясный, грамотный стиль изложения. Литературный обзор разделен на несколько подразделов и посвящен перспективам использования микрофлюидных устройств в препаративной химии, классификации существующих ингибиторов солеотложения, рассмотрению современных представлений о механизме ингибирования, а также применению флуоресцентных полимерных ингибиторов в водоподготовке и основным синтетическим подходам к их получению. Подавляющее большинство приведенных в литературном обзоре ссылок (>90%) опубликовано за последние два десятилетия, что также подтверждает **актуальность и перспективность** проведенного исследования.

Основное содержание диссертации изложено в трех основных блоках. Первый раздел посвящен разработке целого арсенала методов получения флуоресцентных маркеров, в том числе содержащих гидроксифосфонатные группы, на основе 1,8-нафталимида в классических условиях и в микропотоке. Важно отметить, что применение микрофлюидных технологий для синтеза производных 1,8-нафталимида позволило автору достичь более высокой степени превращения исходных соединений, получить более высокий выход продукта и

осуществить синтез в непрерывном режиме. Кроме того, Ощепкову М.С. удалось осуществить в микрореакторе контролируемую радикальную реакцию с получением сополимеров с заданной молекулярной массой и ковалентно связанным флуоресцентным маркером.

Второй основной блок исследований данной диссертационной работы направлен на изучение и уточнение существующего механизма ингибирования солеотложений. С помощью флуоресцентных ингибиторов солеотложения впервые осуществлена визуализация процессов роста кристаллов солей жесткости в различных условиях на молекулярном и наноразмерном уровнях. Благодаря проведенным исследованиям удалось уточнить общепринятую теорию и установить, что при формировании зародышей кристаллов солеотложений доминирующим является не механизм спонтанной гомогенной ассоциации ионов кальция и сульфата, а гетерогенный механизм сорбции этих ионов на частицах «нанопыли».

Наконец, третий раздел исследований представленной диссертационной работы посвящен практическому применению синтезированных флуоресцентных соединений. Разработанные методы синтеза новых полимерных ингибиторов солеотложения, содержащих флуоресцентную метку на основе производных флуоресцеина и 1,8-нафталимида, удалось успешно внедрить в производство на химическом предприятии ООО НПФ ТРАВЕРС. Также было обнаружено, что полученные флуоресцентные полимеры обладают высокой ингибирующей способностью к солям жесткости, а оптические свойства не зависят от pH, содержания фоновых катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) и микроорганизмов.

Совокупная реализация двух вышеупомянутых подходов позволила диссертанту успешно разработать технологичные методы синтеза новых полимерных ингибиторов солеотложения, содержащих флуоресцентную метку на основе производных флуоресцеина и 1,8-нафталимида, в том числе биоразлагаемых, что свидетельствует о **высокой степени научной новизны** данной работы. Для доказательства всех защищаемых положений в работе были использованы современные физико-химические методы исследования (^1H , ^{13}C и ^{31}P ЯМР спектроскопия, а также УФ спектроскопия, элементный и рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия, методы динамического светорассеяния),

поэтому **достоверность** представленных данных не вызывает никаких сомнений.

Практическая значимость работы необычайно высока и заключается в разработке и внедрении технологии получения полимерных ингибиторов солеотложения на основе акриловой кислоты и сополимера акриловой и моноэфира фумаровой кислот, содержащих флуоресцентную метку. Проведенные опытно-промышленные испытания флуоресцентного полимерного ингибитора солеотложения на узле водоподготовки АО «ЖКОС-1» в г. Старая Купавна показали высокую ингибирующую эффективность и оптическую стабильность в реальных условиях.

Таким образом, изложенное выше позволяет считать теоретические и практические результаты диссертации **достоверными и значимыми**, а ее **высокая научная новизна** не вызывает сомнений. Автор успешно решил все поставленные в работе задачи.

В качестве отдельных замечаний, не влияющих на общее благоприятное впечатление от рецензируемой работы, стоит отметить следующие:

1. В таблице 1 автореферата и таблице 2.1 диссертации автором приводится сравнение максимальных выходов нафталимидов по реакции *N*-ацилирования нафталевого ангидрида **2** или ароматического нуклеофильного замещения хлорид-аниона в 4 положении нафталина. Возникает вопрос: почему приводится сравнение максимальных выходов, а не средних значений (как средних арифметических от минимум трех независимых экспериментов), которые являются более надежными в плане сравнения? Кроме того, для соединения **15** разница в выходах составила почти 20%, однако автор указывает, что эти значения соизмеримы, хотя в аналогичных случаях для соединений **3** и **9** подчеркивается преимущество использования микрореактора. Также в комментариях к указанным таблицам отсутствуют объяснения по более низким выходам соединений **12** и **13** в микропотке по сравнению с аналогичными синтесами в колбе.
2. На схеме реакции получения 4-хлор-1,8-нафталевого ангидрида **2** (рис. 2.1 диссертации и рис. 3 автореферата) указано применение серной кислоты, в то время как в экспериментальной части фигурирует только соляная кислота при проведении синтеза как в колбе, так и в микрореакторе.
3. Схемы реакций в автореферате и диссертации зачастую приведены в разных

стилях, что иногда вызывает эстетический дискомфорт.

4. В экспериментальной части в ряде случаев химические сдвиги атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C приведены до сотых, что представляется избыточным. Также с излишней точностью до сотого знака после запятой приведены значения констант спин-спинового взаимодействия для соединений **2, 9, 10, 18, 19, 20, 21а, 25в, 27а, 27б**.

Сделанные замечания не принципиальны и не снижают достоинств и хорошего впечатления от диссертационной работы. С результатами диссертационной работы Ощепкова М.С. целесообразно ознакомить основные научные центры, занимающиеся вопросами химии элементоорганических соединений: химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, химический факультет Санкт-Петербургского государственного университета, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) и др.

В целом, диссертация М.С. Ощепкова является завершенным научно-квалификационным исследованием, в котором предложен автоматизированный контроль содержания ингибиторов солеотложения на объектах водоподготовки с использованием производных 1,8-нафталимида. **Научная новизна работы, ее практическая ценность, достоверность и теоретическая значимость** полученных результатов подтверждены двадцатью двумя статьями в международных рецензируемых научных журналах и пяти патентах Российской Федерации, а также нашли отражение в трех главах в книгах. Результаты работы **апробированы** на двадцати всероссийских и международных научных конференциях. Автореферат и имеющиеся публикации **полностью соответствуют** содержанию диссертации.

Таким образом, диссертационная работа «Разработка технологии получения и исследование новых флуоресцирующих ингибиторов солеотложения для водооборотных систем и установок обратного осмоса» соответствует требованиям пп. № 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 (в ред.

от 01.10.2018), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Ощепков Максим Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений.

Отзыв на диссертационную работу М. С. Ощепкова заслушан и утвержден на коллоквиуме лаборатории азотсодержащих соединений № 19 ИОХ РАН (протокол № 3 от 01 октября 2021 г.).

Зав. лабораторией азотсодержащих соединений №19

ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН

Доктор химических наук

по специальности

02.00.03 (1.4.3) – Органическая химия



Ферштат Леонид Леонидович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991, г. Москва, Ленинский просп., 47

Телефон: +7-499-135-53-26

e-mail: fershtat@ioc.ac.ru

Подпись д.х.н. Ферштата Л.Л. заверяю

Ученый секретарь ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН

К.х.н.

И. К. Коршевцев

