

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Тютеревой Юлии Евгеньевны "ГЕНЕРАЦИЯ АКТИВНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ $\cdot\text{OH}$ И $\text{SO}_4\cdot^-$ РАДИКАЛОВ ПРИ ФОТОЛИЗЕ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА В СОЧЕТАНИИ С ПЕРСУЛЬФАТ-ИОНОМ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ФОТОДЕГРАДАЦИИ МОДЕЛЬНЫХ ЭКОТОКСИКАНТОВ", представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Актуальность работы

Каждый год синтезируются тысячи различных органических веществ для дальнейшего использования в качестве инсектицидов, гербицидов, детергентов, изолирующих материалов и для многих других целей. Они сохраняются в окружающей среде длительное время, и если попадают в атмосферу или в водные источники, могут приводить к серьезным экологическим проблемам. Эти вещества могут переноситься с ветром и водой, многие из них могут оказывать воздействие на людей и представителей дикой природы далеко от места использования. Молекулы многих из этих веществ очень устойчивы, сохраняются неизменными в природе в течение длительного времени и могут переходить от одного вида к другому по пищевой цепи. В условиях все возрастающей антропогенной нагрузки на окружающую среду необходимы исследования процессов деградации экотоксикантов. Природные карбоксилатные комплексы Fe(III) широко изучаются и применяются в качестве фотоактивных соединений в химии окружающей среды и химической инженерии и считаются перспективными системами для деградации и минерализации загрязняющих веществ в так называемых процессах глубокого окисления (Advanced oxidation processes, AOPs). Они демонстрируют высокие квантовые выходы фотолиза и образования активных форм кислорода (АФК, главным образом гидроксильного радикала) под действием ультрафиолетового излучения, высокая стабильность этих комплексов при нейтральных значениях рН дает им большое преимущество перед обычными системами фото-Фентона, которые можно использовать только при ультрафиолетовом облучении в кислой среде. AOPs, основанные на образовании высокоактивных окислительных гидроксильных ($\cdot\text{OH}$) радикалов, в настоящее время очень популярны в связи с растущим загрязнением природных вод и необходимостью разработки эффективных и недорогостоящих процедур очистки воды. Для успешного применения карбоксилатных комплексов железа в AOPs необходимо иметь фундаментальные данные по их фотохимии.

В диссертации Тютеревой Ю.Е. и рассмотрена генерация активных окислительных $\cdot\text{OH}$ и $\text{SO}_4\cdot^-$ радикалов при фотолизе карбоксилатных комплексов железа в сочетании с персульфат-ионом и их применение для фотодеградации модельных экотоксикантов.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Тютеревой Юлии Евгеньевны состоит из **введения**, в котором отражены пункты, необходимые для диссертации: актуальность исследования, основные цели и задачи, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту. Подчеркивается теоретическая и практическая значимость исследования, обозначена новизна полученных результатов. В **обзоре литературы** проведен анализ работ, имеющих непосредственное отношение к теме настоящей диссертации, включая применение соединений железа и ультрафиолетового излучения в процессах реальной водоочистки.

Обсуждается роль активных частиц в процессах глубокого окисления, способы их генерации и определение эффективности образования. Представлена основная информация о фотодеградационных модельных загрязнителях, применяемых в данной работе – соединениях органического мышьяка и гербицидах

Во второй главе детально описаны экспериментальные методы, использовавшиеся в данной работе. Обращает на себя разнообразие примененных современных физико-химических методов. Был применен комплексный подход к исследованию фотохимии карбоксилатных комплексов железа и регистрации как быстрых фотохимических процессов, так и темновых процессов, протекающих в течение длительного (минуты - часы) времени. Для определения степени деградации целевых соединений использованы методы капиллярного электрофореза, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, высокоэффективной жидкостной хроматографии и измерение общего органического углерода (ТОС). Исследование природы промежуточных частиц и определение констант скоростей реакций с их участием проведены при помощи лазерного импульсного фотолиза с регистрацией в широком временном диапазоне. В совокупности, использованные методы и подходы позволяют достоверно определять механизмы и эффективность протекающих процессов.

Третья глава диссертации посвящена изложению полученных результатов и их изложению. Рассмотрена фотохимия цитратных и гликолатных комплексов железа. Описаны методики определения квантовых выходов $\cdot\text{OH}$ радикалов при фотолизе карбоксилатных комплексов железа и констант скоростей реакций гидроксильного радикала. Обсуждены результаты импульсного фотолиза гидроксокомплекса железа (355 нм) и персульфата калия (266 нм) в присутствии пара-арсаниловой кислоты (p-ASA). Проведен также стационарный фотолиз (308 нм) оксалатного комплекса железа персульфата калия (266 нм) в присутствии (p-ASA). Далее обсуждена деградация и минерализация гербицида триклопир (TRI) в присутствии фотоактивных окислительных добавок.

Основные положения, выносимые на защиту, заключаются в следующем: механизм фотолиза цитратных и гликолатных комплексов железа, установленный на основании определения квантовых выходов и короткоживущих интермедиатов; методика определения

квантового выхода $\bullet\text{OH}$ радикала при фотолизе оксалатного комплекса железа и зависимость этого параметра от начальных концентраций реагентов, длины волны возбуждения и pH среды; экспресс методика определения констант скоростей реакции $\bullet\text{OH}$ с устойчивыми загрязнителями методом лазерного импульсного фотолиза с использованием гидроксокомплекса $[\text{FeOH}]_2^+$ в качестве источника гидроксильного радикала и дикатиона метил виологена в качестве селективной ловушки; величины констант скоростей реакции $\bullet\text{OH}$ радикала с рядом органических гербицидов. Эффективность деградации и минерализации модельных органических загрязнителей при фотолизе карбоксилатных комплексов трехвалентного железа без и с добавками персульфата калия.

Научная новизна работы заключается в том, что в ней использован комплексный подход, состоящий в применении как стационарных, так и времяразрешённых методов в сочетании с хроматографией, капиллярным электрофорезом, атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой и измерением общего органического углерода. Такой всесторонний подход крайне редко применяется в работах в области экологической фотохимии, при этом позволяет получать достоверную информацию о механизме и эффективности изучаемых фотохимических процессов. В работе сообщаются данные о реакционной способности, оптических и кинетических характеристиках интермедиатов в фотохимии ранее не исследованных карбоксилатных комплексов железа. Предложены новые методы для определения квантовых выходов гидроксильного радикала при фотолизе данных комплексов, а также экспресс методика измерения констант скорости реакции этого радикала с целевым соединением.

Достоверность выводов и результатов обусловлена многосторонним подходом к исследованиям с привлечением широкого спектра современных физикохимических методов, основывается на фактических наблюдениях и экспериментальных данных, продемонстрированных в таблицах и графических материалах данной работы, а также подтверждается согласованностью полученных экспериментальных результатов с численным моделированием и известными литературными данными.

Также обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертационной работе Тютеревой Ю.Е., подкреплена их обсуждением на престижных международных и российских конференциях. По теме диссертации опубликовано 6 статей в международных и Российских рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, а также 16 тезисов научных конференций.

Замечания по диссертационной работе

1. Не очень удачное выражение при обсуждении результатов (стр. 59) "Аналогичное явление наблюдалось в нашей предыдущей работе [209]". Ведь эта работа входит в список публикаций автора по теме диссертации: ссылка [3] в автореферате, (стр. 23).
2. В таблице 8 (стр. 60) приведены данные для 7 изученных пестицидов, а на рис. 22 (стр. 57) мы видим структурные формулы всего для 5 соединений. Надо как-то догадываться о структурах АМТ и MSM, хотя для АМТ на стр. 65 обсуждается способность соединения к протонированию.
3. В работе достаточно много различных сокращений и обозначений, поэтому был бы полезен список основных сокращений.
4. На рис. 22 (стр. 57) все выбранные гербициды содержат хлор, почему выбраны именно такие соединения?
5. На стр. 51 подписи к таблицам 4 и 5 "Квантовый выход комплексов..." Возможно лучше написать "Квантовый выход фотолиза комплексов..." ?

Сделанные замечания ни в коей мере не уменьшают заслуг автора. Они имеют характер пожеланий и не умаляют достоинств работы, не снижают ее актуальности и научной значимости.

Заключение

В работе получены новые оригинальные результаты. Содержание диссертационной работы и сформулированные в ней выводы дают основание считать, что цель исследования достигнута, а поставленные в диссертации задачи успешно решены. Рецензируемая диссертационная работа представляет собой завершенное научное исследование. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертационной работы. В работе удачно сочетается анализ собственных научных результатов и экспериментальных данных, полученных другими авторами. Это в сочетании с собственными оригинальными результатами обуславливает достоверность выводов работы. Диссертационная работа выполнена на хорошем научно-техническом уровне, представляет законченное исследование.

Считаю, что диссертационная работа Тютеревой Ю.Е. "ГЕНЕРАЦИЯ АКТИВНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ $\cdot\text{OH}$ И $\text{SO}_4\cdot^-$ РАДИКАЛОВ ПРИ ФОТОЛИЗЕ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА В СОЧЕТАНИИ С ПЕРСУЛЬФАТ-ИОНОМ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ФОТОДЕГРАДАЦИИ МОДЕЛЬНЫХ ЭКОТОКСИКАНТОВ" соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе отвечает критериям п. 9 "Положения о присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в текущей редакции), а ее автор Тютерева Юлия Евгеньевна заслуживает присуждения ученой

степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества..

Официальный оппонент,
доктор физико-математических наук,
по специальности 01.04.05, профессор,
ведущий научный сотрудник физического факультета
Томского государственного университета

31 мая 2024 г.



Соколова Ирина Владимировна

Подпись _____

Согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись И.В. Соколовой удостоверяю.
Ученый секретарь Ученого совета НИ ТГУ



/ Н.А. Сазонтова /

Подпись



Сведения:

Полное наименование организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

Юридический адрес: 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36.

Телефон: +7 (3822) 529-640

Эл. адрес: sokolova@phys.tsu.ru