

"УТВЕРЖДАЮ"

ВРИО директора  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки **Федеральный  
исследовательский центр проблем химической  
физики и медицинской химии Российской  
академии наук,**  
И.В. Ломоносов



05

2024 г.

### Отзыв ведущей организации

Федерального государственного бюджетного учреждения науки **Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук** на диссертационную работу **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 фотодегградации модельных экотоксикантов»**, представленную на соискание ученой степени *кандидата физико-математических наук* по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»

### Актуальность работы

Диссертационная работа Тютеревой Ю.Е. посвящена определению квантовых выходов фотолиза и генерации гидроксильных радикалов при возбуждении комплексов трехвалентного железа с некоторыми представителями природных карбоновых кислот, констант скоростей реакций  $\cdot\text{OH}$  с целевыми соединениями, а также эффективности применения  $\cdot\text{OH}$  и  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  радикалов для фотодегградации и минерализации экотоксикантов.

Очистка сточных вод – важный многостадийный процесс, в ходе которого происходит удаление вредных загрязнителей из воды до того, как она попадет в окружающую среду. Поиск новых реагентов и способов очистки всегда будет востребован. Использование ультрафиолетового света в ходе очистки воды является важным этапом. Различные добавки, генерирующие при УФ-облучении активные формы кислорода (АФК), имеет значительные перспективы, так как способны приводить к полной минерализации органических токсикантов. В литературе редко можно встретить детальное описание процессов, происходящих в ходе фотолиза карбоксилатных комплексов железа при их использовании для деградации различных классов органических загрязнителей. Часто приводятся интегральные кинетические характеристики, что затрудняет сравнение данных между собой и делает невозможным экстраполяцию получаемых результатов на экспериментальные условия, близкие к

реальным природным и сточным водам. Поэтому детальное исследование первичных фотопроцессов и получение данных об абсолютной эффективности (квантовых выходах) генерации активных радикалов и ее зависимости от условий эксперимента являются важными и актуальными задачами. Редкое и несистематическое использование в литературе времяразрешенных спектральных методов приводит к необходимости разработки простого и обоснованного способа для определения квантового выхода генерации  $\cdot\text{OH}$  радикала при УФ-фотолизе природных карбоксилатных комплексов Fe(III).

#### **Научная новизна работы**

В работе сообщаются данные о реакционной способности, оптических и кинетических характеристиках интермедиатов в фотохимии ранее не исследованных карбоксилатных комплексов железа. Фактически определен механизм фотолиза гликолатных и цитратных 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. Определены реакционная способность гидроксильных и сульфатных радикалов по отношению к *para*-арсаниловой кислоте и свойства образующихся органических интермедиатов. Соискателем установлено, что фотолиз цитратных комплексов железа при pH 5 в сочетании с PS приводит к эффективной минерализации гербицида триклопир, при этом продемонстрирована необычная активация персульфата продуктами прямого фотолиза этого соединения.

#### **Степень достоверности и обоснованности полученных результатов и выводов**

Достоверность и надежность результатов, представленных в диссертационной работе Тютеревой Ю.Е., не вызывает сомнений, поскольку они базируются на большом объеме экспериментальных данных, полученных с использованием современных физико-химических методов анализа. Использован комплексный подход, состоящий в применении как стационарных, так и времяразрешённых экспериментов в сочетании с хроматографией, капиллярным электрофорезом, атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой и измерением общего органического углерода. Достоверность также подтверждается фактами публикации результатов исследований в высокорейтинговых профильных рецензируемых журналах и их апробации на научных конференциях. Обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обеспечивается непротиворечивостью экспериментальных данных с данными из литературных источников, квалифицированным использованием физико-химических методов исследования, грамотной и достаточно осторожной интерпретацией полученных результатов.

### Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные в диссертационной работе результаты представляют, как теоретическую, так и практическую ценность. Высокую фундаментальную значимость имеет измерение первичных квантовых выходов генерации гидроксильных радикалов при фотолизе различных карбоксилатных комплексов железа (III), а также предложенная методика по определению этих значений. Интерес представляет предложенная соискателем экспресс-методика по измерению констант скоростей реакции  $\cdot\text{OH}$  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. Демонстрация того, что присутствие персульфата калия снижает рабочую концентрацию оксалат-ионов для Fe(III)-оксалатной фотосистемы, увеличивает скорость и эффективность процесса фотодеградации и позволяет достичь полной деградации загрязнителей имеет ценность с практической точки зрения. Проведенные в диссертации исследования важны для оценки роли фотохимии карбоксилатных комплексов железа в циклах трансформации органических веществ в природных водах и для разработки фотохимических подходов к очистке сточных вод.

### Общая характеристика работы

Диссертация изложена на 109 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков и 8 таблиц. Работа состоит из введения, трех глав (обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов), раздела с основными результатами и выводами, а также содержит разделы с благодарностями и списком литературы, включающим 219 ссылок на отечественные и зарубежные публикации.

**Во введении** представлена актуальность и степень разработанности темы исследования, поставлены цель и задачи, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также положения, выносимые защиту.

**Первая глава** представляет собой обзор литературы по проблеме исследования и состоит из трех параграфов. Первый параграф данного раздела содержит подробное описание использования солей железа в качестве коагулянтов и флокулянтов для осветления воды. Говорится о преимуществах совместного использования солей железа и извести, особенно, для осаждения мышьяка. Рассмотрены преимущества обеззараживания природных и сточных вод с помощью УФ-света. Второй параграф посвящен описанию активных частиц, участвующих в процессах глубокого окисления (AOPs). Применение AOPs зачастую позволяет добиться полной деградации и частичной/полной минерализации сложных органических загрязнителей до  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и неорганических

нитратов с помощью высокоокислительных частиц (АФК, сульфатных, хлоридных радикалов и т.п.). Гидроксильный радикал ( $\text{HO}^\bullet$ ) является самым сильным ( $E^\circ = 2,80 \text{ В}$ ) окислителем из всех АФК и имеет огромное экологическое значение, так как является одним из наиболее важных окислителей в природных водах из-за высокой реакционной способности, приводящей к быстрой деградации и минерализации органических загрязнителей. Далее рассмотрены примеры использования сульфатного радикала в качестве окислителя, хорошим источником которого является персульфат-анион. Представлены способы определения квантовых выходов генерации  $\text{HO}^\bullet$  радикала и констант скоростей реакций  $\text{HO}^\bullet$  радикала с органическими соединениями. В третьем параграфе приведены результаты исследований фотодеградации модельных загрязнителей. Одними из них являются мышьяксодержащие органические соединения. В существующих работах механизмы и активные интермедиаты в фотодеградации органических соединений мышьяка постулированы исключительно на данных стационарных экспериментов, посвященных измерению скорости фотолиза и определению природы фотопродуктов при варьировании рН, содержания кислорода и в присутствии разных химических ловушек. Диссертантом структурированы данные по фотодеградации органических гербицидов при воздействии солнечного света в индивидуальном виде и при фотооблучении в присутствии диоксида титана, гуминовых веществ и гидроксильного радикала.

В целом литературный обзор полностью соответствует тематике диссертации, дает представление об области исследования и позволяет обосновать выбор цели и задач диссертации.

**Во второй главе** подробно описаны используемые реагенты, приборы и экспериментальные установки, способы приготовления растворов. Также рассмотрены использованные автором экспериментальные методики и приемы, и программное обеспечение. Детально описана установка лазерного импульсного фотолиза.

**Третья глава** состоит из шести параграфов. В **первом** параграфе «3.1 Фотохимия цитратных и гликолатных комплексов железа» представлены результаты исследования комплексообразования ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с лимонной и гликолиевой кислотами, оценено влияние рН на степень комплексообразования. Далее в разделе представлены данные лазерного импульсного фотолиза двух цитратных комплексов и гликолиевого комплекса железа. Для описанных комплексов выполнены стационарные фотолизы, на основе этих кинетических данных рассчитаны квантовые выходы деградации комплексов железа. Диссертантом проанализированы полученные величины и показаны, что первичным интермедиатом в фотохимии цитратных и гликолатных комплексов железа является долгоживущий

радикальный комплекс Fe(II). Определены первичный и стационарный квантовые выходы фотолиза данных комплексов, показана зависимость последнего от концентрации растворенного кислорода и исходного соединения.

Во **втором** и **третьем** параграфах обсуждаются методики определения квантовых выходов  $\cdot\text{OH}$  радикалов при фотолизе карбоксилатных комплексов железа и констант скоростей реакций гидроксильного радикала. Квантовый выход образования  $\cdot\text{OH}$  радикалов определяли по скорости образования фенола, который является продуктом реакции при использовании бензола в качестве селективной ловушки. Показано, что гидроксильные радикалы вносят основной вклад в фотодegradацию устойчивых гербицидов, а другие АФК, которые могут образовываться при возбуждении оксалата Fe(III), мало участвуют в процессе окисления. При определении констант скоростей реакции  $\cdot\text{OH}$  радикала с органическими пестицидами была использована другая селективная ловушка – дикатион метилвиологена  $\text{MV}^{2+}$ . Показано, что такой экспресс-метод определения констант скоростей является более простым и быстрым, чем другие традиционные подходы.

В **четвертом** параграфе обсуждаются результаты импульсного фотолиза гидроксокомплекса железа и персульфата калия в присутствии *para*-арсаниловой кислоты (*p*-ASA). Измерение константы скорости реакции радикала  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  с *p*-ASA показало, что константа скорости уменьшается при переходе от нейтральной к анионной форме кислоты, предположительно, вследствие кулоновского отталкивания при взаимодействии двух отрицательно заряженных частиц. Тем не менее, обе константы скорости близки к диффузионно-ограниченному пределу, что свидетельствует о способности радикала  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  легко окислять *p*-ASA в широком диапазоне pH.

В **пятом** параграфе обсуждаются результаты стационарного фотолиза оксалатного комплекса железа и персульфата калия (PS) в присутствии *p*-ASA. Показано, что начальная концентрация как оксалатных ионов, так и самой кислоты оказывают сильное влияние на эффективность её фотодegradации. Присутствие PS ускоряет фотодegradацию *p*-ASA, позволяет снизить в несколько раз концентрацию оксалат-ионов и окислять более концентрированные растворы *p*-ASA. Предложена общая схема фотодegradации *p*-ASA в системе Fe(III) – оксалат – PS.

В **шестом** параграфе обсуждаются результаты дegradации и минерализации гербицида триклопир (TRI) в присутствии фотоактивных окислительных добавок. Путем измерения концентраций TRI и общего органического углерода показано, что добавка цитратного комплекса железа  $[\text{Fe}(\text{Cit})\text{OH}]^-$  и персульфата калия повышает скорость фотоокисления

TRI и позволяет добиться как его полной деградации, так и его полной минерализации. Обнаружена необычная активация персульфата продуктами фотодегградации TRI.

#### Замечания по работе

1. Цель работы (стр. 5) сформулирована скорее как задача, а не цель. В первой части говорится об определении квантовых выходов, что является задачей. При этом в первой задаче работы звучит фраза «определение механизма фотолиза», что больше похоже на цель.
2. На стр. 12 говорится, что обработка сточных вод ультрафиолетом имеет большое количество преимуществ, среди которых есть пункт «Не оказывает влияния на состав воды». Однако этот пункт не укладывается в контекст параграфа «1.1. Водоочистка с применением комплексов железа», так как автор предлагает использовать карбоксилатные комплексы железа с фотооблучением для очистки сточных вод. В этом случае состав воды будет меняться, что заложено в цели работы. Помимо этого, сточные воды могут содержать большое количество разнообразных веществ как органических, так и неорганических. Облучение светом такой многокомпонентной смеси даже без добавок комплексов железа может влиять на ее состав.
3. На стр. 40 говорится: «Полученное значение константы стабильности  $pK_{25} = 1.55$  близко к литературному значению 1.64 [51]». При этом по реакции, к которой относится величина  $K_{25}$  образуется не только комплекс железа (III) с гликолевой кислотой, но и два протона. Поэтому называть  $K_{25}$  константой стабильности или, что правильнее, устойчивости, не корректно. Это константа равновесия конкретной реакции.
4. На стр. 41-43 сравниваются данные лазерного импульсного фотолиза цитратных комплексов  $[FeCit]$  и  $[Fe(OH)Cit]^-$ . Говорится, что для комплекса  $[Fe(OH)Cit]^-$  были получены данные, сходные с данными для  $[FeCit]$ : наблюдаемый максимум поглощения находился в районе 550 нм и характерное время жизни около 60 мкс. При этом визуальнo графики с данными фотолиза для двух комплексов существенно отличаются (рис. 8 и 9). Так для  $[FeCit]$  появляется долгоживущее поглощение в области 330 нм и 600 нм (рис. 8). В то же время для  $[Fe(OH)Cit]^-$  наблюдается долгоживущее поглощение в области 390 нм, а в длинноволновой части спектра оно незначительно, либо отсутствует, судя по рисунку 9.
5. На стр. 49 есть предложение «Квантовый выход фотолиза ( $\phi_{st}$ ) комплекса  $[FeCit]$  при нормальном содержании кислорода в растворе составляет  $0.31 \pm 0.03 \dots$ ». Не понятно, что такое  $\phi_{st}$ . Выше представлена формула (38) для  $\phi_{tot}$ , это одна и та же величина?

6. В названиях таблиц 4 и 5, а также в некоторых местах в тексте раздела 3.1 написано «квантовый выход комплексов...», что не корректно. Квантовый выход – это характеристика реакции или совокупности реакций, если величина эффективная. Правильнее было бы писать «квантовый выход фотолиза комплексов» или «квантовый выход фотодеградации комплексов».
7. На стр. 62 говорится «...основным путем исчезновения  $MV(^{\bullet}OH)^{2+}$  в водных растворах является диспропорционирование с константой скорости  $2k_{dis} = (1,3 \pm 0,2) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Однако из-за очень низкой концентрации аддукта  $MV(^{\bullet}OH)^{2+}$  мы можем успешно использовать реакцию первого порядка (53) для описания исчезновения этой частицы в нашем временном окне (Рис. 26)». Перевести реакцию в псевдопервый порядок можно, увеличивая концентрацию одного из реагентов (тогда его концентрация "уходит" в псевдо-константу). При низкой концентрации аддукта реакция все равно второго порядка.
8. На стр. 76 говорится, что при увеличении концентрации оксалатных ионов в четыре раза (с  $1,2 \times 10^{-4}$  до  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ), степень деградации ароматики (TAR) изменяется с 80 до 98%. «Подобный эффект неоднократно обсуждался в литературе [6, 136, 203] и был связан с повышением стабильности исходных комплексов и относительно меньшим расходом оксалата при УФ облучении [6]». Константа устойчивости комплекса не может измениться при увеличении концентрации одного из компонентов в растворе. Вероятно, диссертант в данном случае имел в виду степень комплексообразования.

Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку работы. Диссертация Тютеревой Ю.Е. оформлена в соответствии с предъявляемыми правилами, написана понятным научным языком. Публикации и представление полученных результатов на научных конференциях в полном объеме раскрывают и передают содержание диссертационной работы. Автореферат диссертации в полной мере отражает научные положения, основные результаты и выводы диссертации. Полученные результаты, основанные на большом фактическом материале, могут быть в дальнейшем использованы в научно-исследовательской практике Центра фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», Института катализа СО РАН, ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, а также химических факультетов МГУ и СПбГУ.

#### **Заключение**

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Ю.Е. Тютеревой по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне представляет собой завершённую научно-квалификационную работу.

Диссертационная работа «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 фотодегградации модельных экотоксикантов» соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе отвечает критериям п. 9 Положения о присуждении 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».

Диссертационная работа Тютеревой Ю.Е. рассмотрена, отзыв заслушан и одобрен на секции Ученого совета № 9 ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, протокол № 3 от 20.05.2024 г.

Заведующий лабораторией органической  
и супрамолекулярной фотохимии  
доктор химических наук (02.00.03 – химические науки)

 Будыка Михаил Федорович

Старший научный сотрудник  
лаборатории органической  
и супрамолекулярной фотохимии  
кандидат химических наук (02.00.04 – физическая химия)

 Мартьянов Тимофей Петрович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр  
проблем химической физики и медицинской химии  
Российской академии наук  
142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Семенова, д. 1  
Тел.: 8(49652)244-74; 8(495)993-57-07  
E-mail: office@icp.ac.ru

Подписи д.х.н. Будыки М.Ф. и к.х.н. Мартьянова Т.П. заверяю

Ученый секретарь ФИЦ ПХФ и МХФ

д.х.н.



Психа Борис Львович

30.05.2024