

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Жаркова Геннадия Павловича

«Протолитические и комплексообразующие свойства новых сорбционных материалов на основе сульфаминополистиролов, их низкомолекулярных аналогов и новых комплексонов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность диссертационной работы

Одним из наиболее эффективных методов концентрирования является сорбционный, позволяющий отделить необходимые элементы от макрокомпонентов раствора на относительно небольшой массе сорбента и не требующий их дополнительной реагентной обработки. Несмотря на обширный перечень предлагаемых сорбентов, не останавливается поиск новых сорбционных материалов, который направлен на разработку способов получения сорбентов с заданными физико-химическими и аналитическими свойствами. Поскольку селективность сорбентов, в первую очередь, определяется природой функциональной группы, то для синтеза сорбентов применяют матрицы, индифферентные к извлекаемым компонентам. Использование в качестве функциональных групп сорбентов органических реагентов, положительно зарекомендовавших себя при определении ионов элементов или при их экстракционном концентрировании, позволяет прогнозировать свойства вновь синтезируемых сорбентов. Однако, при химическом закреплении на поверхности твердых носителей наблюдаются как идентичность, так и отличия в поведении реагентов в водных растворах и на поверхности сорбентов.

В этой связи диссертационная работа Жаркова Г.П., посвященная исследованию протолитических и комплексообразующих свойств новых сорбентов - орто-сульфаминополистиролов, их низкомолекулярных аналогов и новых комплексообразующих реагентов, является *актуальной*.

Структура и содержание диссертационной работы

Работа выполнена на кафедре аналитической химии и химии окружающей среды Института естественных наук и математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». Диссертационная работа изложена на 151 странице и состоит из пяти глав, заключения и списка литературы из 202 наименований, включает 36 рисунков и 65 таблиц.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы ее цель и задачи, изложены новизна и практическая значимость

исследования, представлены положения, выносимые на защиту, описаны степень достоверности и апробация результатов.

Первая глава (литературный обзор) посвящена рассмотрению опубликованных литературных данных о протолитических равновесиях алифатических и ароматических β -аминокислот, влиянию структуры лиганда и природы иона металла на устойчивость образующихся комплексов. Приведены данные по протолитическим и комплексообразующим свойствам аминополистиролов с функциональными группами замещенных β -аминокислот. Рассматриваются возможности практического использования комплексообразующих реагентов и сорбентов, а также модели химических реакций для исследования свойств комплексообразующих сорбентов.

Достоинством литературного обзора является последовательность изложения основных подходов и процедур, опубликованных в литературе, структура литературного обзора органически связана со структурой экспериментальной части. Литературный обзор создает благоприятное впечатление четкостью изложения самой необходимой информации. Соискателем проведен анализ известных подходов по определению протолитических и комплексообразующих свойств ряда органических соединений – производных β -аминокислот, а также сорбентов на основе модифицированного полистирола, изучению их физико-химических свойств и использованию для концентрирования ионов металлов.

Во второй главе приведены описания используемого в работе оборудования, методик проведения эксперимента и объектов исследования: ароматических аминокислот и их производных, сорбентов - орто-сульфоаминополистиролов.

В третьей главе приведены протолитические и комплексообразующие свойства органических реагентов: ароматических карбоновых и сульфоновых аминокислот. Методами спектрофотометрического и рН-потенциометрического титрования установлен порядок кислотной диссоциации функциональных групп ряда ароматических аминокислот: антралиновой кислоты, мета-аминобензойной кислоты, пара-аминобензойной кислоты, ортаниловой кислоты, метаниловой кислоты и др. Также определены условные константы образования их комплексов с рядом ионов металлов: палладием(II), медью(II), никелем(II), кобальтом(II), кадмием(II) и серебром(I). Показано, что N-функционализация и замена карбоксильной группы на сульфогруппу в структуре β -аминокислот приводит к ослаблению основности функциональных аминогрупп, а наиболее устойчивые комплексы N-функционализированных β -аланинов и иминодипропионовых кислот образуются с палладием(II). Уменьшение констант устойчивости комплексов ионов металлов с β -аминокислотами (по сравнению с α -аминокислотами) позволяет получать устойчивые комплексы в более щелочной среде, а повышение устойчивости комплексов серебра(I) при переходе от N-производных β -аланина к

N-производным иминодипропионовой кислоты связано с образованием хелатных циклов.

Четвертая глава посвящена описанию проведенных исследований по определению протолитических и комплексообразующих свойств новых сорбентов - орто-сульфоаминополистиролов. Определены схемы и константы кислотной диссоциации функциональных групп в структуре орто-сульфоаминополистиролов.

Построены изотермы сорбции ряда ионов переходных металлов и проведена проверка их соответствия некоторым моделям адсорбции и хемосорбции. Определены константы образования комплексов ионов с функциональными группами сорбентов. Показано, что селективность орто-сульфоаминополистиролов к серебру(I) сохраняется, как в случае низкомолекулярного структурного аналога – ортаниловой кислоты.

В пятой главе приводятся результаты исследования селективности концентрирования ряда ионов металлов орто-сульфоаминополистиролами и оценка возможности их практического использования, для чего определены в том числе эксплуатационные характеристики, такие как термическая устойчивость, удельная поверхность, а также степень набухания. Показано, что сорбенты САП 0,35 и САП 0,87 термически устойчивы на воздухе до 250°C, а степень набухания сорбентов растет с увеличением степени сульфирования. Определены сорбционные характеристики концентрирования палладия(II), платины(IV) и золота(III) при их совместном присутствии в статическом режиме. Показано, что из двойной системы Pd(II) – Pt(IV) при pH 2 - 6 в большей степени извлекается палладий(II), из тройной системы Au(III) – Pd(II) – Pt(IV) при pH 0 – 4 – золото(III). Причем, золото(III) в диапазоне pH 1 - 4 извлекается практически количественно. Сорбция как золота(III) и палладия(II) САП 0,35 и САП 0,87 из двойных систем Au(III) – Pd(II) в интервале pH от 1 - 2 является количественной. Снижение степени извлечения хлорокомплексов благородных металлов в при увеличении концентрации хлороводородной кислоты связано с конкурирующим влиянием хлорид-ионов. Количественная десорбция серебра(I) и меди(II) в статическом режиме достигается при использовании 1 %-ного раствора тиомочевина в 1 М азотной кислоте, а десорбция золота(III) и платины(IV) не является количественной при использовании 1 %-ного раствора тиомочевина. В динамическом режиме количественная десорбция серебра(I) и меди(II) достигается при использовании 1 М азотной кислоты, а платины(IV) и золота(III) - 1 % раствора тиомочевина в 3 М HCl. Проведено исследование селективности сорбционного концентрирования ионов металлов орто-сульфоаминополистиролами из аммиачно-ацетатного и аммиачного буферного раствора.

Следует отметить, что диссертационная работа Жаркова Г.П. состоит из двух смысловых разделов, которые прослеживаются в названии диссертационной

работы, в целях работы, положениях, выносимых на защиту, и выводах. Первый смысловой раздел посвящен исследованию протолитических свойств ряда комплексообразующих реагентов – производных β -аминокислот, второй – исследованию протолитических и сорбционных свойств новых сорбционных материалов – орто-сульфоаминополистиролов.

Научная новизна и достоверность полученных результатов

Определены протолитические и комплексообразующие свойства новых синтезированных сорбционных материалов - орто-сульфоаминополистиролов, их низкомолекулярных аналогов и новых комплексонов; определены константы кислотной диссоциации функциональных групп и условные константы устойчивости комплексов ионов металлов с данными группами.

Экспериментальные изотермы сорбции ряда ионов металлов орто-сульфоаминополистиролами проанализированы на соответствие моделям физической адсорбции и хемосорбции (Ленгмюра, Фрейндлиха и др.).

Определены закономерности сорбционного разделения и концентрирования ионов меди (II), серебра (I), палладия (II), платины (IV) и золота (III) из многокомпонентных растворов в статическом и динамическом режимах.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Эксперимент выполнен на достаточно высоком уровне с использованием современных физико-химических методов исследования: потенциометрии, спектрофотометрии и ИК-спектроскопии. Использованы современные компьютерные программы и методы расчета равновесий и составов образуемых комплексов.

Объем проведенных исследований соответствует поставленным целям и достаточен для обоснования выносимых на защиту положений. Примененные приборы, реактивы, методы исследования, в целом, адекватны намеченной цели и задачам.

Практическая значимость работы

Предложен подход комплексного использования методов рН- и рМ-потенциометрии, УФ-, видимой и ИК-спектроскопии для установления зависимости между структурой органических соединений и их протолитическими и комплексообразующими свойствами.

Определены константы кислотной диссоциации новых комплексообразующих реагентов и условные константы устойчивости комплексных соединений ионов металлов с данными реагентами, которые могут использоваться в качестве справочных величин.

Выработаны рекомендации по использованию новых сорбционных материалов - орто-сульфоаминополистиролов для разделения и концентрирования

ряда ионов благородных, цветных и других металлов в зависимости от условий среды.

Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, имеют научную новизну, обоснованы и экспериментально доказаны.

Выводы по работе соответствуют содержанию диссертации, базируются на достаточно большом экспериментальном материале и не противоречат имеющимся литературным данным.

Значение результатов диссертации для науки и производства

Полученные в диссертационной работе Жаркова Г.П. результаты и предложенные подходы имеют важное теоретическое и практическое значение для определения протолитических и комплексообразующих свойств органических реагентов, в том числе химически закрепленных на поверхности твердых тел.

Теоретические результаты, полученные в работе, а именно: константы кислотной диссоциации органических реагентов, в том числе закрепленных на твердой поверхности, условные константы устойчивости комплексных соединений с данными реагентами в водных растворах и на поверхности твердых тел могут использоваться в качестве справочных величин. Предложенные подходы к расчету констант с применением доступных компьютерных программ могут использоваться для расчета констант других органических соединений и их комплексов с ионами металлов, а также в учебном процессе при чтении лекций и проведении практических занятий по дисциплинам, связанным с физико-химическим анализом процессов комплексообразования в водных растворах и на поверхности твердых тел.

Новые сорбционные материалы - орто-сульфоаминополистиролы могут быть предложены для выделения, разделения и концентрирования ряда ионов благородных, цветных и других металлов из техногенных вод и технологических растворов. Результаты исследования представляют несомненный интерес для специалистов научно-исследовательских организаций и высших учебных заведений, занимающихся синтезом различных комплексообразующих реагентов и сорбентов, исследованием их физико-химических и аналитических свойств.

По материалам диссертации опубликовано 5 статей, в том числе в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ и входящих в базы цитирования Scopus и Web of Science. Результаты работы доложены на конференциях различного уровня и опубликованы в 14 тезисах докладов.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы. Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям; работа логично изложена и аккуратно оформлена.

В работе приведен большой объем экспериментальных данных и их обстоятельная интерпретация, однако по материалу диссертации следует сделать некоторые замечания как общего, так и частного характера:

Замечания общего характера:

1. Не аргументировано приведение обширного (практически 50% от всего, приведенного в диссертации экспериментального материала) исследования по протолитическим и комплексообразующим свойствам ряда комплексонов (N-функционализированных карбоновых β -аминоксилот и N-функционализированных сульфоновых кислот), строение, донорные атомы, комплексообразующие и протолитические свойства которых отличаются от свойств функциональных групп орто-сульфоаминополистиролов.
2. Автором используются не корректные формулировки, например: «...сорбенты на основе орто-сульфоаминополистирола...» (в названии Главы 4, в названии и по всему тексту диссертации и автореферата). Формулировка «...сорбенты на основе орто-сульфоаминополистирола...» подразумевает, что орто-сульфоаминополистирол используется в качестве основы для дальнейшего его нековалентного или химического модифицирования различными соединениями с целью получения новых сорбентов с улучшенными сорбционными характеристиками. Однако, в работе сам орто-сульфоаминополистирол используется в качестве сорбента без какого-либо его модифицирования.
3. Не совсем корректна формулировка «...орто-сульфоаминополистиролы со степенями замещения...», которая по тексту диссертации не раскрывается. Возникает вопрос: орто-сульфоаминополистиролы со «степенями замещения» чего и чем? Исходя из приведенного на рис. 2.1 (стр. 50 диссертации) звена орто-сульфоаминополистирола следует, что замещен в аминопалистироле протон бензольного кольца сульфогруппой. Поэтому, более корректно называть «...аминопалистирол со степенями замещения сульфогруппами...». Указываемые автором «...степени модифицирования 0,35; 0,5; 0,6; 0,87...» подразумевают, что у данных сорбентов присутствуют как минимум две функциональные группы - ортаниловой кислоты и анилина, причем при их различных соотношениях.

Замечания частного характера.

4. Заключение автора о том, что сорбенты со степенью замещения 0,5 и 0,6 не представляют аналитического интереса ввиду низкого содержания лигандных групп, не совсем верно. Для сорбционного концентрирования ионов металлов высокое содержание функциональных групп не всегда благо, поскольку при высоком содержании функциональных групп образуются координационно-насыщенные (по привитому лиганду) комплексы, обладающие большей устойчивостью, что затрудняет их последующую десорбцию и, соответственно,

ограничивает многократное использование сорбентов. Особенно это проявляется в динамическом режиме концентрирования, а вся хроматография, в том числе комплексообразовательная, построена на использовании сорбентов с минимальной концентрацией привитых групп. Хотя сам факт значительного снижения удельного содержания аминогрупп при степени сульфирования (или сульфатирования?) аминополистирола 0,5 и 0,6 остался без рассмотрения. Кроме того, нет подтверждающих данных по определению количества сульфогрупп, что подтвердило бы указываемую степень замещения.

5. Автор выбрал для исследований свойств сорбенты со «степенью замещения» 0,35 и 0,87. Оба сорбента имеют одинаковое удельное содержание аминогрупп, (таблица 4.1, стр. 95 диссертации), но различное содержание сульфогрупп. К сожалению, дальнейшие исследования сосредоточены на САП 0,35. Различное содержание сульфогрупп должно оказывать и оказывает влияние при извлечении ионов металлов из аммиачных буферных растворов, как в статическом, так и в динамическом режиме. Например, как следует из таблицы 4,9, максимальная сорбционная емкость сорбента САП 0,87 по Cu(II) , Ni(II) , Co(II) , Zn(II) практически в два раза больше сорбционной емкости сорбента САП 0,35 по модели Ленгмюра, описывающей электростатические взаимодействия. Автором не объяснено значительное снижение степени извлечения меди(II) из аммиачного раствора практически до нуля (таблица 5,2, стр. 117 диссертации) при увеличении ее концентрации в исходном растворе в 10 раз при исследовании селективности извлечения серебра(I). Может быть это связано с образованием нейтральных или не имеющих положительного заряда комплексов меди(II), обладающих меньшими константами устойчивости аммиачных комплексов по сравнению с аммиачными комплексами серебра(I)? На рис. 5.8 (стр. 125 диссертации) приведены выходные кривые динамического концентрирования меди(II) и серебра(I) сорбентами САП 0,35 и САП 0,87 из аммиачных растворов. Если исходить из предположений автора о взаимодействии ионов металлов с аминогруппами, то выходные кривые должны быть практически идентичны, поскольку данные сорбенты имеют одинаковое количество аминогрупп. Однако, ход зависимостей различный и динамическая емкость сорбента САП 0,87, например, по серебру(I), значительно превышает динамическую емкость сорбента САП 0,35. Автор на стр. 126 диссертации делает заключение, что «...преобладает вклад ионного обмена в механизм сорбции ...». А что и с чем взаимодействует в режиме ионного обмена? Вряд ли аммиачные комплексы металлов, имеющие положительный заряд, будут взаимодействовать с первичными аминогруппами сорбента. Возможно, происходит взаимодействие положительно заряженных аммиачных комплексов металлов с сульфогруппами сорбентов?

6. Приведенные ИК-спектры на рис. 4.2 (стр. 99 диссертации) и на рис. 3 (стр. 12 автореферата) идентичны для различных значений pH и по ним невозможно сделать заключение о схеме кислотной диссоциации функциональных групп орто-сульфоаминополистирола.
7. Приведенные на рис. 4.4 и рис. 4.5 (стр. 101 и 103 диссертации) зависимости не являются изотермами, а представляют собой зависимости сорбционной емкости (а, ммоль/г) от кислотности среды (C_H , моль/дм³, рис. 4,4б и $-\lg C_H$, рис. 4,5 а и рис. 4,5 б). Необходимо было привести описание построения изотермы сорбции серебра(I) из хлоридных растворов на фоне 1 М KCl/KNO₃. Сложно, практически невозможно, удержать серебро(I) в хлоридных растворах при таких концентрациях и в практически нейтральной среде. Объяснение об образовании растворимых комплексов серебра(I) с хлорид-ионами в данном случае не работает, поскольку концентрация серебра(I) при построении изотермы сорбции возрастает. И почему сорбционная емкость по серебру(I) сорбентом САП 0,35 из данных хлоридных растворов, как следует из рис. 4.5а (стр. 103 диссертации) составляет 0,05 ммоль/г, а из аммиачно-ацетатного раствора сорбционная емкость составляет более 3 ммоль/г (рис. 4,5 б) и превышает количество функциональных групп в несколько раз?
8. Автор при определении эксплуатационных характеристик сорбентов ограничился исследованием ТГА/ДСК сорбентов и степени их набухания. Но термическая устойчивость сорбентов, определенная на воздухе, не может характеризовать гидролитическую устойчивость сорбентов в водном растворе, да еще и при нагревании. Для практической эксплуатации сорбентов имеет значение возможность их многократного использования в цикле «сорбция – регенерация».
9. К сожалению, в работе отсутствуют уравнения химических реакций, параметры которых использовались в расчетах. Приведение прямых химических реакций (например, комплексообразования ионов металлов с функциональными группами сорбентов или реагентами в водном растворе), побочных реакций (например, протонизации реагентов и функциональных групп), конкурирующих реакций (например, реакций комплексообразования ионов металлов с хлорид-ионами или аммиаком), приведение констант равновесия данных реакций значительно улучшило бы восприятие материала, понимание направления действий и расчетов автора.

Диссертационная работа Жаркова Геннадия Павловича «Протолитические и комплексообразующие свойства новых сорбционных материалов на основе сульфоаминополистиролов, их низкомолекулярных аналогов и новых комплексонов» соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия и требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в п. 9

Профессор кафедры композиционных
материалов и физико-химии
металлургических процессов
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный
университет», доктор химических наук,
профессор



11.06.2025 г.

тел.раб. +7 (391) 206-20-10, тел. моб. +7-913-537-77-29, E-mail: losevvn@gmail.com
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Сибирский федеральный университет» 660041, г. Красноярск, пр.
Свободный, 79, <http://www.sfu-kras.ru>

Я, Лосев Владимир Николаевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Лосева В.Н. заверяю
Ученый секретарь Ученого Совета
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный
университет»
11.06.2025 г.

