

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

на диссертационную работу **Жаркова Геннадия Павловича**  
**«Протолитические и комплексообразующие свойства новых сорбционных материалов на основе сульфоаминополистиролов, их низкомолекулярных аналогов и новых комплексонов»**,  
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия

### **Актуальность темы диссертационного исследования**

Комплексообразующие свойства полимерных сорбентов зависят от многих факторов: природы матрицы и функциональных групп, степени однородности и пространственного расположения групп, наличия других функциональных групп. В связи с этим механизм взаимодействия комплексообразующих сорбентов с сорбатом во многих случаях достаточно сложен и остается невыясненным. Поэтому подобные сорбенты применяются в меньшей степени, чем ионообменные, хотя всеми и отмечается их перспективность в процессах селективного извлечения металлов из сложных по химическому составу систем. В то же время именно направленный синтез комплексообразующих сорбентов, изучение физико-химических и аналитических свойств их функциональных аналитических групп позволит получать материалы, способные взаимодействовать с находящимися в растворе ионами металлов с образованием и комплексов, и хелатов, и/или ионных ассоциатов. Уникальный спектр свойств комплексообразующих сорбентов востребован в химическом анализе как средство повышения чувствительности определения следовых количеств элементов, их избирательного концентрирования из растворов сложного состава, разделения и более эффективного извлечения для последующего определения инструментальными методами.

Считаю диссертационное исследование Жаркова Г.П., посвященное синтезу и систематическому исследованию физико-химических, кислотно-основных и комплексообразующих свойств нового класса полимерных сорбентов на основе сульфоаминополистиролов, актуальным, так как представленные в нем результаты позволяют наилучшим образом понять химизм процесса образования систем металл-сорбент для исследуемых объектов и спрогнозировать направления применения новых сорбционных материалов.

### **Оценка содержания диссертации**

Диссертационная работа Жаркова Г.П. изложена на 151 странице машинописного текста, содержит 35 рисунков и 66 таблиц. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 202 наименований.

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна, а также теоретическая и практическая значимость.

**В первой главе (Обзор литературы)** представлен критический анализ источников литературы, посвящённых протолитическим равновесиям и образова-

нию комплексов алифатических и ароматических  $\beta$ -аминокислот с катионами переходных металлов в водных растворах. Отдельно обсуждены протолитические и комплексообразующие свойства известных аминополистиролов с функциональными группами  $\beta$ -аминокислот. Оценены перспективы практического применения комплексообразующих реагентов и сорбентов на их основе для концентрирования и определения благородных металлов.

**Во второй главе (Экспериментальная часть)** представлены методики проведения экспериментов и характеристика объектов исследования. В исследованиях применялось современное аналитическое оборудование: определение удельной поверхности сорбционных материалов проведено на анализаторе Sorbi N41, термический анализ *орто*-сульфоаминополистиролов с различными степенями модифицирования осуществлялся на дериватографе STA 409 PC Luxx в составе с масс-спектрометром QMS 403 C Aeolos, измерение концентрации металлов в растворах до и после сорбции проведено на атомно-абсорбционном спектрометре Solaar M6 фирмы Thermo Electron с атомизацией в пламени ацетилен–воздух. Обработку полученных результатов рН-потенциометрического титрования и спектрофотометрического титрования проводили с применением пакета программ ChemEqui, расчет констант кислотной диссоциации лигандных групп и констант образования их металлокомплексов на поверхности сорбента осуществляли в программе CLINP 2.1, расчет начальных приближений констант кислотной диссоциации реагентов проведен с помощью плагина Chemaxon pKa, встроенного в химический редактор Marvin.

**Третья глава (Некоторые сведения о свойствах перспективных комплексообразующих реагентов)** посвящена исследованию протолитических и комплексообразующих свойств перспективных органических реагентов (ароматических карбоновых и сульфоновых аминокислот и N-функционализированных  $\beta$ -аланинов, иминодипропионовых кислот (ИДП) и тауринов) и обсуждению полученных результатов. Так, установлен порядок кислотной диссоциации N-функционализированных  $\beta$ -аминокислот, и показано, что в случае гидроксиалкильных N-производных таурина показатель  $pKa_2$  соответствует депротонированию гидроксиалкильной,  $pKa_1$  – аммонийной групп и  $pKa_0$  – сульфогруппы, а для пиридилэтильных N-производных таурина показатель  $pKa_2$  соответствует депротонированию аммонийной,  $pKa_1$  – пиридилэтильной групп и  $pKa_0$  – сульфогруппы.

При использовании комбинации методов УФ-спектрофотометрического и рН-потенциометрического титрования установлен порядок кислотной диссоциации функциональных групп ряда ароматических аминокислот (антраниловой кислоты, *мета*-аминобензойной кислоты, *пара*-аминобензойной кислоты, ортаниловой кислоты, метаниловой кислоты, сульфаниловой кислоты). Впервые получены показатели констант кислотной диссоциации исследуемых ароматических аминокислот, расчет произведен с помощью программ ChemEqui и Chemaxon. На основании экспериментальных данных сделан вывод о том, что в результате плохой растворимости оценка величины  $pKa_1$  бензолсульфоновых

аминокислот по программе ChemEqui по данным рН-потенциометрического титрования дает бóльшую погрешность, чем по данным УФ-спектрофотометрического титрования.

Хотелось бы отметить вклад автора в «банк» значений десятичных логарифмов общих констант образования комплексов некоторых катионов переходных металлов с N-функционализированными  $\beta$ -аминокислотами и изомерными ароматическими аминокислотами, расчет которых произведен с помощью комплекса программ ChemEqui на основании полученных автором экспериментальных данных рН-потенциометрического, спектрофотометрического и УФ-спектрофотометрического титрования.

Установленная для низкомолекулярных аналогов структурных звеньев сульфоаминополистиролов – *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров аминокислотсульфоновых кислот – селективность при извлечении ионов серебра(I) позволила автору сделать вывод об ожидаемой перспективности сорбционных материалов на основе *орто*-сульфоаминополистиролов.

**В четвёртой главе (Некоторые сведения о свойствах сорбентов на основе *орто*-сульфоаминополистирола)** представлены результаты исследования протолитических и комплексообразующих свойств сорбентов на основе *орто*-сульфоаминополистиролов. Для установления механизма сорбции ионов некоторых переходных металлов на *орто*-сульфоаминополистиролах получены изотермы сорбции, математическая обработка которых проведена с использованием Nonlinear Curve Fit программного пакета OriginPro на пользовательской библиотеке функций. Закономерности, которые автору удалось сформулировать с применением моделей физической адсорбции, дополнительно количественно оценены и обоснованы с использованием модели хемосорбции в программном пакете CLINP 2.1. При сравнении ряда физико-химических характеристик исследуемого сорбента САП 0.35 с низкомолекулярным аналогом структурного звена и сорбентов на основе N,N-бис-(2-карбоксиэтил)-амино-полистирола (бис-КЭПАС) и N,N-бис-(2-карбоксиэтил)-полиаллиламина автором сделаны выводы-рекомендации по комплексообразующим свойствам *орто*-сульфоаминополистирола, влияние на которые активно оказывает полимерная матрица. Показано, что сорбция ионов металлов в основном обусловлена образованием комплексных соединений с лигандными группами сорбента САП 0.35.

**Пятая глава (Физико-химические предпосылки практического использования *орто*-сульфоаминополистиролов)** посвящена оценке влияния факторов – степени модифицирования полимеров сульфогруппами и состава среды (природа буферной смеси, рН) – на сорбцию ионов металлов из многокомпонентных систем в статическом и динамическом режимах. Показано, что в статических условиях наибольшая селективность сорбции серебра(I) исследуемым сорбентом САП 0.35 достигается в присутствии 10-кратного избытка ионов d-металлов. При чем стоит отметить, что увеличение степени модифицирования до 0.87 способствует лишь незначительному повышению селективности. Однако автором установлено, что в динамических условиях *орто*-сульфоаминополистиролы извлекают ионы серебра(I) и меди(II) совместно, в отличие от сорбции в

статических условиях, с преобладающим вкладом ионного обмена в механизм сорбции ионов металлов, поскольку скорость данного процесса гораздо больше по сравнению со скоростью комплексообразования.

Автором выявлены оптимальные условия (масса сорбента, pH, состав среды) применения орто-сульфоаминополистиролов при сорбционном извлечении ионов палладия(II), платины(IV), золота(III) при их совместном присутствии в статическом режиме, ионов серебра(I) из двойных систем Ag(I) – Cu(II) в динамическом режиме, ионов платины(IV) и золота(III) из индивидуальных систем в динамическом режиме. Установлены характеристики десорбирующих растворов для наибольшего количественного извлечения металлов.

### **Научная новизна исследований и полученных результатов**

Поскольку селективность (и в целом сорбционные свойства) полимерных сорбентов определяются характером, количеством закрепленных функциональных групп, в работе впервые для новых сорбционных материалов на основе орто-сульфоаминополистирола и их низко-молекулярных аналогов определено удельное содержание, схемы и константы кислотной диссоциации функциональных групп в структуре исследуемых объектов – N-функционализированных β-аланинов, иминодипропионовых кислот и тауринов; изомерных ароматических аминокислот. Определены константы образования металлокомплексов как для ряда мономерных N-замещенных тауринов и сульфоновых ароматических аминокислот, так и на поверхности полимерных сорбентов, что позволило установить закономерности между структурой изученных объектов и их комплексообразующими свойствами. Выявлено, что значительное влияние на протолитические и комплексообразующие свойства функциональных аминогрупп оказывает полимерная матрица. Показано, что селективность орто-сульфоаминополистиролов к ионам серебра(I) сохраняется, как в случае низкомолекулярного структурного аналога – ортаниловой кислоты.

Автором получены уникальные данные по влиянию степени модифицирования, состава среды на сорбцию ряда катионов переходных металлов из индивидуальных и многокомпонентных растворов с помощью исследуемых орто-сульфоаминополистиролов, проведена обработка изотерм сорбции с применением моделей физической адсорбции и хемосорбции. Установленные впервые в работе количественные параметры, такие как коэффициенты селективности сорбции, степени извлечения, константы кислотной диссоциации и комплексообразования функциональных групп сорбентов и реагентов для ряда катионов переходных металлов могут быть использованы в качестве справочных.

### **Достоверность и обоснованности положений и выводов, сформулированных в диссертационной работе**

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы подтверждается большим объемом проанализированной и обобщенной отечественной и зарубежной литературы по теме диссертации. Эксперименталь-

ные данные согласуются с имеющимися литературными данными. Все используемые автором экспериментальные методики и аналитическое оборудование соответствуют современному состоянию экспериментальных возможностей. Достоверность и значимость результатов работы подтверждается также 19 печатными работами по теме диссертации, в том числе 5 статьями в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ.

Полученные научные результаты прошли апробацию на научно-практических конференциях в крупных научных центрах нашей страны, в которых занимаются изучением и научным обоснованием закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях.

### **Практическая значимость результатов диссертационной работы**

Установленные автором оптимальные условия и факторы, определяющие режим применения новых сорбентов на основе *орто*-сульфоаминополистиролов для селективного извлечения металлов, их концентрирования из многокомпонентных смесей, могут быть рекомендованы для эффективного применения разработанных сорбентов в сорбционной переработке технологических растворов и очистке промышленных сточных вод. Так, в динамических условиях САП 0.35 позволяет количественно извлекать ионы меди(II) и серебра(I) из аммиачного буферного раствора при pH 6.0, и золото(III) – из солянокислых сред. Десорбцию катионов как в статическом, так и динамическом режимах можно проводить с применением 1% раствора тиомочевины в растворах соответствующих минеральных кислот.

Кроме того, выявленные закономерности селективной сорбции ионов благородных металлов могут быть использованы для разработки сорбционно-спектроскопических методик, позволяющих определять металлы платиновой группы и серебро в различных материалах и средах на фоне других *d*-металлов.

### **Замечания и вопросы по диссертационной работе**

Полимерные комплексообразующие сорбенты, как трехмерные полилиганды, отличаются от линейных макромолекулярных лигандов нерастворимостью, ограниченным набором конформаций макромолекул между узлами сшивки, менее равномерным распределением лигандных групп в объеме полимера, их стерической неравноценностью. Эти свойства определяют особенности комплексообразования с их участием и свойства образующихся соединений. Поэтому особый интерес представляют исследования, которые определяют направленный синтез комплексообразующих сорбентов за счет изучения физико-химических свойств низкомолекулярных аналогов и условий их применения для селективного извлечения ионов металлов.

При ознакомлении с текстом работы возникли следующие вопросы и замечания.

1. Наименование раздела 2.2 (стр. 52) лучше скорректировать как «Используемое оборудование и оснащение».

2. На стр. 83: «Комплекс меди(II) на основе N-(2-(2-пиридил)этил)-2-аминоэтансульфокислоты существует в виде нитрата. При соотношении Cu:L = 1:1, металлоцентры находятся в октаэдрическом окружении (см. рисунок 3.8). ... В аксиальных позициях находятся атомы кислорода сульфогруппы двух соседних лигандов, которые формируют 1D координационный полимер». Возможно ли в полимере наблюдать формирование подобной структуры? Даст ли это какое-либо преимущество при сорбционном разделении катионов?

3. Стр. 98: Прошу пояснить: при обсуждении интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах *орто*-сульфоаминополистиролов учитывались навески одной массы?

4. Согласно подписи к рисунку 5.6, исследование влияния кислотности на сорбцию ионов благородных металлов с помощью САП 0.35 при их совместном присутствии в двойной системе Pd(II) – Pt(IV) и в тройной системе Au(III) – Pd(II) – Pt(IV) проводили в одинаковых условиях. Однако автором установлено, что «... из двойной системы Pd(II) – Pt(IV) при pH от 2 до 6 в большей степени извлекается палладий(II), из тройной системы Au(III) – Pd(II) – Pt(IV) при pH от 0 до 4.0 – ионы золота(III). Причем, золото(III) в диапазоне pH от 1.0 до 4.0 извлекается практически количественно». Какое объяснение автор может дать возможному механизму сорбции ионов Pd(II) и Pt(IV), изменившему характер сорбции этих ионов?

5. Стр. 128: Чем же все-таки обусловлено такое значительное отличие в начальной стадии динамической сорбции золота(III) при различных pH (рис. 5.10)? Отмечалось ли влияние используемой буферной системы?

6. Стр. 128-129: Автором показано, что в статических условиях количественная десорбция серебра(I) и меди(II) после сорбции из двойных систем Ag(I) – Cu(II) достигается при использовании 1 % раствора тиомочевины в 1М азотной кислоте. А в динамических условиях десорбцию серебра(I) и меди(II) (после сорбции из двойных систем Ag(I) – Cu(II)) проводили только 1М раствором азотной кислоты. Поясните смену выбора десорбирующего раствора для динамических условий.

7. При обсуждении результатов, полученных в исследованиях, представленных в п. 5.3, автором неоднократно отмечается «... динамическая кривая в условиях эксперимента не вышла на насыщение». Повлияет ли этот факт на эффективность применения исследуемых сорбентов в реальных сорбционных установках для переработки технологических растворов и очистке промышленных сточных вод?

### **Общее заключение по диссертационной работе**

Приведенные замечания не снижают научный уровень и практическую ценность рецензируемой диссертации. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. – Физическая химия в п. 3 – Установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях. Автореферат и опубликованные статьи в полной мере отражают содержание диссертации. Актуальность темы, степень обоснованности выводов

и научных положений работы, достоверность и новизна результатов позволяют заключить, что диссертация Жаркова Геннадия Павловича на тему: «Протолитические и комплексообразующие свойства новых сорбционных материалов на основе сульфаминополистиролов, их низкомолекулярных аналогов и новых комплексонов», представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой предложено научно обоснованное решение задачи по установлению закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях, что в свою очередь вносит вклад в развитие теории и практики адсорбционных процессов, разработку новых адсорбентов и совершенствование существующих технологий.

Представленная работа по форме и содержанию отвечает требованиям, установленным п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Жарков Геннадий Павлович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

**Официальный оппонент:**

Профессор кафедры физико-химической  
технологии защиты биосферы  
Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Уральский государственный лесотехнический университет»  
(ФГБОУ ВО УГЛТУ)

Доктор химических наук, доцент  
Телефон: 8 9058060419  
Электронная почта: [pervovaig@m.usfeu.ru](mailto:pervovaig@m.usfeu.ru)

Первова Инна Геннадьевна

Сведения:

**Полное наименование организации:**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет»

**Юридический адрес организации:**

620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37  
Телефон: 8 (343) 221-21-00  
Электронная почта: [general@m.usfeu.ru](mailto:general@m.usfeu.ru)

«16» июль 2025 г.

**ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ**  
Первова  
Ведущий специалист по кадрам  
Кадрово-правового управления  
Томарков

