

ОТЗЫВ

официального оппонента Кропачевой Татьяны Николаевны
на диссертацию Жаркова Геннадия Павловича
«Протолитические и комплексообразующие свойства новых сорбционных
материалов на основе сульфоаминополистиролов, их низкомолекулярных
аналогов и новых комплексонов»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Жаркова Геннадия Павловича посвящена *актуальной проблеме* – получению новых полимерных материалов, обладающих комплексообразующими свойствами, с использованием в качестве основы полистирольной матрицы. Хорошо известны промышленные материалы на основе полистирола, модифицированного сульфо-группами и amino-группами, которые выступают по отношению к ионам металлов как ионообменные сорбенты. Ввиду низкой селективности, они предназначены в основном для группового извлечения/концентрирования ионов металлов. Известны также промышленные сорбенты, содержащие хелатирующие группы (тиоуретановые, иминодиацетатные, фосфоновые и др.), позволяющие решать более специфические сорбционные задачи. Работа Жаркова Г.П. представляет собой экспериментальное исследование комплексообразующих и сорбционных свойств новых производных полистирола, содержащих одновременно в *орто*-положении бензольного кольца сульфо-и amino-группы (*орто*-сульфоаминополистиролы, САП), что допускает возможность улучшения сорбционных характеристик за счет хелатирования ионов металлов. Синтез этих материалов стал возможным благодаря научному сотрудничеству между Институтом органического синтеза УрО РАН и Уральским федеральным университетом. Особенно интересным работу делает то, что исследование практических аспектов применения САП для сорбции ионов металлов коррелируется с изучением комплексообразующих свойств низкомолекулярных аналогов САП в водных растворах в отношении изучаемых ионов металлов—Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I), Au(III), Pd(II), Pt(IV). Взаимосвязь комплексообразования в растворе и на поверхности является фундаментальным вопросом современной координационной химии. Полученные материалы открывают новые возможности для сорбционного удаления ионов тяжелых металлов из загрязненных природных и сточных вод и для совершенствования технологий извлечения и концентрирования ионов благородных металлов.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений и подкреплена использованием современного отечественного и зарубежного оборудования для проведения комплексного химического и физико-химического исследования (потенциометрия, спектрофотометрия, ИК-спектроскопия, атомно-абсорбционная спектроскопия, термический анализ, сорбция в статическом и динамическом режимах). Математическая обработка результатов исследования протолитических и координационных равновесий в растворах проведена с использованием современных подходов и с использованием специализированных компьютерных программ (ChemEqui, CLINP 2.1, Chemaxon, TRIANG), что

способствует достоверному всестороннему анализу и интерпретации результатов. Основные результаты работы Жарова Г.П. опубликованы в высокорейтинговых журналах (Журнал неорганической химии, Журнал структурной химии, Известия Академия наук (серия химическая) и были представлены на многочисленных Российских научных конференциях.

Научная новизна диссертации состоит в том, что автором:

1) проведены систематические исследования протолитических и комплексообразующих свойств ряда новых N-функционализированных производных карбоновых и сульфоновых аминокислот.

2) на основе теории образования поверхностных комплексов проведено количественное описание сорбционных процессов с участием САП и ряда ионов тяжелых и благородных металлов (Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I), Au(III), Pd(II), Pt(IV)). Определен состав и устойчивость металлокомплексов на поверхности САП.

3) Показано влияние полистирольной матрицы на протолитические и координационные свойства сульфоамино-группы на основании сопоставления полученных констант для гомогенных аналогов (таурин, ортаниловая кислота) и поверхности САП.

3) Исследована возможность применения САП для извлечения ионов тяжелых и благородных металлов из водных растворов в статических и динамических условиях.

Практическая значимость работы. Исследованные диссертантом комплексообразующие материалы на основе САП могут найти применение в решение актуальной задачи современной аналитической химии—оптимизация условий для группового и селективного извлечения и концентрирования ионов переходных и благородных металлов в статическом и динамическом режимах. Извлечение и регенерация этих металлов из руд, отходов электроники, катализаторов, и др. позволяет снизить затраты на их производство, а также снизить нагрузку на экосистемы за счет сорбционной очистки промышленных сточных вод.

Основное содержание диссертационной работы Жаркова Г.П. опубликовано в 5 статьях в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также в 14 тезисах докладов российских научных конференций. Тематика публикаций полностью соответствует теме диссертации. Оформление и содержание автореферата полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. В автореферате изложены все основные положения представленного научного исследования, детально и полно отражающие содержание диссертации.

Объем и структура работы

Диссертационная работа оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемыми ВАК РФ, изложена на 151 страницах, включая 36 рисунков и 65 таблиц. Работа построена по классическому принципу и состоит из Введения, Обзора литературы (глава 1), Экспериментальной части (глава 2), Обсуждения результатов (главы 3-5), Заключение, Списка литературы, состоящего из 202

источников. Подробная детализация содержания работы в Оглавлении делает чтение диссертации очень удобным.

Во *введении* обоснована актуальность темы диссертационной работы, описаны предпосылки для постановки решаемых в работе задач, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная и практическая значимость результатов работы, а также представлены основные положения, выносимые на защиту.

В *литературном обзоре* в его первой части детально проанализированы данные о протолитических и комплексообразующих свойствах алифатических и ароматических аминокислот, содержащих карбоксильные группы (бета-аланин, антраниловая кислота и их производные) и сульфо-группы (таурин, ортаниловая кислота и их производные). Представлены схемы диссоциации, а данные по константам диссоциации систематизированы в форме многочисленных таблиц (20 таблиц). Во второй части литературного обзора представлена информация по комплексообразующим сорбентам, включая сорбенты полимерного типа на основе полистирола; описано их применение для концентрирования и определения ионов металлов. Представляет интерес раздел, посвященный описанию используемых подходов для количественного описания сорбционных равновесий с позиций физической сорбции (различные модели изотерм) и модели химических реакций (комплексообразование на поверхности в варианте «псевдогомогенного» подхода). Литературный обзор дает хорошее представление о степени разработанности темы диссертационной работы и позволяет автору при подведении итогов аргументировано обосновать задачи своего исследования.

В *экспериментальной части* приведены структуры изучаемых лигандов (всего 18), описаны применяемые методы физико-химических исследований (ИК-спектроскопия, ААС, термическая устойчивость, удельная поверхность, влажность). Представлено детальное описание методики проведения исследования процессов диссоциации/ комплексообразования в растворах и на поверхности, а также описаны методы математической обработки результатов.

В *разделе результаты и обсуждение (глава 3)* подробно описаны протолитические и комплексообразующие свойства ряда карбокси- и сульфоаминокислот в водных растворах, исследованные методами потенциометрического и спектрофотометрического титрования. Определены константы равновесий диссоциации и комплексообразования с участием ионов переходных (Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II)) и благородных (Ag(I), Pd(II)) металлов. Полученные результаты обсуждаются автором с позиций принятых в координационной химии подходов- рассмотрение влияния структуры молекул лиганда (основность атома азота, дентатность, стерические эффекты) и природы иона металла-комплексообразователя. В *главе 4* приведены результаты исследования кислотно- основных свойств САП в равнении с мономерными аналогами (таурин, ортаниловая кислота). Исследована зависимость сорбции ионов металлов (Cu(II), Ag(II), Pd(II)) на САП от кислотности среды. Представлена изотермы сорбции, Cu(II), Ag(II), Pd(II) значений условных констант устойчивости поверхностных комплексов и их мономерных аналогов показало, что полимерная матрица оказывает негативное влияние на прочность образующихся комплексов. Заключительная *глава 5* посвящена практическим аспектам использования САП.

Представлена зависимость степени сорбции от кислотности среды, показавшая высокую степень селективности при извлечении ионов Ag(I) в присутствии других ионов s- и d- металлов. Изучено сорбция ионов благородных металлов Au(III) , Pd(II) , Pt(IV) на САП из индивидуальных и совместных растворов, а также в присутствии ионов d-металлов (Cu(II) , Ni(II) , Zn(II) , Cd(II)). Рассчитаны коэффициенты селективности сорбции ионов, показавшие недостаточную селективность сорбции отдельных ионов благородных металлов из их смеси, но возможность эффективного извлечения благородных металлов в присутствии ионов d- металлов. Представлены результаты динамических условий извлечения ионов некоторых металлов (Cu(II) , Ag(II) , Pt(IV) , Au(III)) с использованием САП и возможности регенерации САП.

В целом, экспериментальный раздел демонстрирует системный подход диссертанта к исследованию, его стремление связать полученные результаты с теоретическими положениями и уже известными литературными сведениями.

Заключительная часть диссертации представляют собой формулировку основных результатов, полученных автором и краткое описание перспектив дальнейшего развития тематики исследования.

Принципиальных недостатков в диссертационной работе не выявлено, однако при изучении ее возникли *вопросы и замечания*:

- 1) В экспериментальной части (раздел 2.1 Объекты исследования) следовало бы дать хотя бы краткое описание синтеза изучаемых лигандов и САП (со ссылками на литературные источники), четко указав какие из этих объектов являются новыми. В частности, не удалось понять, был ли ранее исследован описанный автором САП как комплексообразующий сорбент?
- 2) Значительная часть работы (разделы 3.2 и 3.4) посвящена изучению комплексообразующих свойств различных лигандов (N-функционализированные производные карбоновых и сульфоновых кислот) в растворах с использованием рН-метрического и спектрофотометрического методов. Однако, исходные данные (кривые титрования) на рисунках вообще не представлен ни для одной из систем. Почему? Хотелось бы оценить эти входные для последующих расчетов «сырые» данные.
- 3) Автор использует термин «изотерма сорбции» (стр 101 и др.) в отношении зависимости величины сорбции от кислотности среды (при постоянной температуре), что не корректно, т.к. по определению это понятие относится к зависимости величины сорбции от равновесной концентрации сорбата в растворе (при постоянной температуре). Однако, в дальнейшем тексте (стр. 101 и далее) термин «изотерма» употребляется уже правильно.
- 4) Почему сорбционная емкость (стр.95) САП для ионов многих металлов (медь и др. 0,27-0,05 ммоль/г в табл. 4.9) значительно ниже, чем концентрация амино-групп на поверхности САП (1,6 ммоль/г в табл.4.1), а в случае ионов серебра, напротив, намного выше (4,29 ммоль/г в табл.4.1)?
- 5) Не понятно содержание и название таблицы 5.2. «эквивалентное содержание и 10-кратный избыток ионов d –металлов». О каких d-металлах идет речь?
- 6) С чем связано падение сорбции Pd(II) и Pt(IV) при pH больше 3–4 (рис.5.5)? Не свидетельствует ли это об электростатическом механизме связывания этих ионов

в форме отрицательно- заряженных хлоридных комплексов с протонированными амино-группами? То есть САП работает как типичный анионообменник на основе аминостирола, содержащего только амино- группы. В чем тогда смысл введения сульфогруппы в полистирольную матрицу?

- 7) Почему динамическая обменная емкость ДОО (табл 5.7) для ионов меди в ряде систем превышает сорбционную емкость (табл. 4.9)?
- 8) Хотелось бы в Заключительной части увидеть оценку перспектив практического применения изученных САП с точки зрения конкурентоспособности по отношению к уже существующим коммерческим аналогам на обширном рынке полимерных сорбентов.

Высказанные замечания носят рекомендательный характер и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы, выполненной на высоком экспериментальном и теоретическом уровне.

Заключение

Диссертационная работа Жаркова Геннадия Павловича «Протолитические и комплексобразующие свойства новых сорбционных материалов на основе сульфоаминополистиролов, их низкомолекулярных аналогов и новых комплексонов» выполнена диссертантом самостоятельно на высоком научном уровне и представляет собой завершенную научно-квалификационную работу. Работа основана на экспериментальных данных, полученных автором, и соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия.

На основании вышеизложенного следует заключить, что по своей актуальности, научной новизне, достоверности, объему проведенных исследований и достигнутым результатам диссертационная работа Жаркова Г.П. отвечает п.9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ.

Считаю, что Жарков Геннадий Павлович, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук

(специальность 02.00.04 – физическая химия),

доцент кафедры фундаментальной и прикладной химии

Института естественных наук ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»

тел. +7(912) 453-82-69,

e-mail: krop@uni.udm.ru

Я, Кропачева Татьяна Николаевна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Кропачевой Т.Н.. заверяю

Кропачева

Татьяна Николаевна

«4» июня 2025 г.

Ученый секретарь
Ученого совета ФГБОУ ВО

Служебный адрес:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Удмуртский государственный университет»

426034, Удмуртская Республика, г. Ижевск, Университетская ул., д. 1.

+7(3412) 68-16-10