

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной работе и
инновациям ФГБОУ ВО
Пермский государственный
национальный исследовательский
университет»
К. Г. Н., доцент
Ветров Андрей Леонидович

«07» августа 2017 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Маныловой Ксении Олеговны «Физико-химические свойства и взаимодействие 2-сульфониламино-3-замещенных тиофенов с ионами цветных металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Актуальность и цель работы

Диссертация Маныловой Ксении Олеговны «Физико-химические свойства и взаимодействие 2-сульфониламино-3-замещенных тиофенов с ионами цветных металлов» посвящена актуальной теме поиска и изучения физико-химических свойств 2-сульфониламино-3-замещенных тиофенов, исследования процессов комплексообразования этих реагентов с ионами цветных металлов. Являясь полидентатными лигандами, производные тиофена представляют интерес как реагенты для концентрирования ионов металлов, однако данный класс соединений ранее не рассматривался с этой точки зрения.

В представленной работе в качестве объекта исследования выбраны 2-сульфониламино-3-замещенные тиофены, содержащие электронодонорные атомы, обеспечивающие образование внутрикомплексных соединений с ионами металлов, а также сульфонильную группу, придающую поверхностно-активные свойства лигандам. Вместе с тем, возможно целенаправленное модифицирование химической структуры соединений путем варьирования

природы функциональной группы в 3-ем положении, заместителей при сульфонильной группе и в 4 и 5 положении тиофенового кольца. Совокупность этих факторов позволяет получить разнообразные по свойствам реагенты и расширить область их практического применения. Поэтому целью диссертационной работы является установление взаимосвязи строения 2-сульфоамино-3-замещенных тиофенов и их физико-химических, комплексообразующих свойств по отношению к ионам цветных металлов.

В основе практического использования реагентов лежит понимание процессов их взаимодействия с ионами металлов в растворах. В связи с этим изучение физико-химических свойств и комплексообразования с ионами цветных металлов в рядах 2-сульфоамино-3-замещенных тиофенов представляет научный и практический интерес. Полученные зависимости «состав – свойство» дадут возможность прогнозировать экстракционную и флотационную способность новых соединений этих рядов, а также выбрать наиболее эффективные реагенты с оптимальными свойствами.

Основные результаты, их научная новизна и практическая значимость

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы. Материалы диссертации изложены на 125 страницах, включают 55 рисунков, 22 таблицы. Список литературы содержит 105 наименований.

Во введении обоснована актуальность избранной темы диссертационной работы, описана степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи работы, ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, отмечены методология и методы диссертационного исследования, перечислены положения, выносимые на защиту, а также указаны степень достоверности и апробация материалов диссертационной работы.

В первой главе систематизированы литературные данные по физико-химическим свойствам, синтезу и областям применения различных

производных 2-аминотиофенов. А также рассмотрены процессы комплексообразования реагентов с ионами цветных металлов. Все работы по комплексообразованию сводятся к выделению комплексных соединений, установлению их структуры и биологической активности. Равновесия процессов комплексообразования в растворах не изучены.

Во второй главе диссертации указаны приборы и реактивы, перечислены объекты исследования с их основными физико-химическими характеристиками и основные методики.

В третьей главе представлены результаты исследований физико-химических свойств 2-сульфониламино-3-замещенных тиофенов, необходимые для изучения их в качестве потенциальных реагентов для процессов экстракции и флотации ионов цветных металлов: растворимость, кислотно-основные свойства, устойчивость к гидролизу. Показано, что реагенты представляют собой слабые кислоты. Соединения со сложнэфирной группой (СТГ-II и СТГ-III) – одноосновные NH-кислоты. Установлена удовлетворительная корреляционная зависимость кислотных свойств для соединений ряда СТГ-II от значений σ -констант Гаммета. Для соединений ряда СТГ-III определена линейная зависимость между экспериментально найденными значениями констант ионизации реагентов и рассчитанными значениями их липофильности. Установлено, что все 2-сульфониламино-3-замещенные тиофены (кроме соединения (4)) устойчивы к гидролизу в 0,1 моль/л КОН при 60 °С в течение 4 часов, а при 20 °С – в течение суток. Методом ТСХ подтверждено, что соединение (4) гидролизуеться полностью в течение часа.

Четвертая глава диссертации Маныловой К.О. посвящена изучению равновесий при комплексообразовании 2-сульфониламино-3-замещенных тиофенов с ионами Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II). Методами насыщения, изомолярных серий и кондуктометрическим титрованием определено, что реагенты рядов СТГ-II и СТГ-III образуют со всеми металлами в диапазоне pH ~ 6–10 комплексы состава $[M(II)]:[HL] = 1:2$. Препаративно выделены и идентифицированы комплексы $[ML_2]$, рассчитаны значения произведений

растворимости осадков комплексов и константы равновесия реакций комплексообразования. Изучено влияние заместителя при сульфониальной группе в ряду СТГ-II на свойства комплексов: получены корреляционные зависимости значений $-\lg \text{PR/ЛПР}_H$ комплексов $M(II)$ с СТГ-II от значений σ -констант Гаммета. Установлено, что комплексообразование лигандов (2) и (5) ряда СТГ-I протекает с диссоциацией реагентов по двум ступеням. В зависимости от pH раствора обнаружены различные типы комплексов с ионами $\text{Cu}(II)$: с соотношением 1:2 при $\text{pH} \sim 4-5$ и 1:1 при $\text{pH} \sim 8-10$. Для ионов $\text{Co}(II)$ и $\text{Ni}(II)$ выявлено образование только комплексов 1:1 в области значений $\text{pH} \sim 9-10$. Выделены и идентифицированы комплексы $\text{Cu}(II)$, $\text{Co}(II)$ и $\text{Ni}(II)$ с реагентом (2), состава $[\text{Cu}(\text{HL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{ML} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, рассчитаны значения их произведений растворимости. При сравнении свойств комплексных соединений в рядах СТГ установлено, что наиболее перспективными для дальнейших исследований в процессах концентрирования цветных металлов являются реагенты со сложноэфирной группой в 3-ем положении тиофенового кольца (СТГ-II).

В пятой главе приведены результаты исследований закономерностей экстракционного извлечения $\text{Cu}(II)$, $\text{Ni}(II)$, $\text{Co}(II)$, $\text{Zn}(II)$ из аммиачных растворов реагентами ряда этил 2-(арил-, метил)сульфоамино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилатов (СТГ-II). Определен состав экстрагируемых комплексов, предложен механизм извлечения цветных металлов, рассчитаны константы экстракции. Показана удовлетворительная экстракционная способность соединений СТГ-II в аммиачных растворах. Установлена принципиальная возможность применения сульфониальных производных аминотиофенов (СТГ-II (1)) в качестве флотационных собирателей ионов $\text{Cu}(II)$, $\text{Co}(II)$, $\text{Ni}(II)$, $\text{Zn}(II)$ и $\text{Cd}(II)$. Степень извлечения металлов при оптимальных условиях флотации ($\text{pH} \sim 6-8$ для $\text{Cu}(II)$, $\sim 7-9$ – для $\text{Co}(II)$, $\text{Ni}(II)$, $\text{Zn}(II)$ и $\text{Cd}(II)$; соотношение $[\text{M}(II)]:[\text{HL}] = 1:0,75$; $\tau = 5$ минут) составляет $\geq 99\%$.

Интерпретация и обсуждение полученных экспериментальных данных приведены на высоком научном уровне с использованием современных представлений о строении вещества и процессах комплексообразования. А также Ксения Олеговна для подтверждения структуры полученных соединений, их комплексов с ионами металлов, объяснения механизма ионизации реагентов использует различные современные физико-химические методы анализа.

Полученные автором результаты диссертационной работы представляют научную новизну. А именно:

1. Установлена зависимость физико-химических свойств (растворимость, протолитические равновесия, устойчивость к гидролизу) 16 соединений – 2-сульфонамино-3-замещенных тиофенов (5 из которых получены впервые) от их строения.
2. Исследованы процессы комплексообразования СТГ с ионами Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) в аммиачных растворах. Установлены составы комплексов, предложены их графические формулы. Рассчитаны значения ПР осадков комплексов и констант равновесия реакций комплексообразования.
3. Исследованы закономерности экстракционного и флотационного извлечения Cu(II), Ni(II), Co(II) и Zn(II) из аммиачных растворов реагентами ряда СТГ-II. Определен состав экстрагируемых комплексов и сублатов. Предложен механизм и рассчитаны константы экстракции.
4. На основании полученных зависимостей «состав – свойство» установлены наиболее перспективные реагенты для процессов концентрирования цветных металлов.

Безусловным достоинством работы является ее практическая значимость, которая заключается в возможности применения сульфонильных производных аминотиофенов (ряд СТГ-II) в качестве флотационных собирателей ионов Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II).

Полученные Ксенией Олеговной результаты имеют также теоретическую значимость, так как представленная работа расширяет

представления о химии тиофенов, дополняя их научными знаниями о сульфонильных производных 2-амино-3-замещенных тиофенов (синтез, строение, свойства, возможности практического применения).

Степень обоснованности и достоверность результатов диссертационного исследования.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением разнообразных и взаимодополняющих современных физико-химических методов исследования, использованием стандартных методик и статистической обработкой данных.

Основное содержание диссертации полностью отражено в 19 публикациях, в том числе в 6 статьях, из них 5 – в изданиях из списка ВАК и 13 тезисах докладов, материалах Всероссийских и Международных конференций.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты диссертационной работы Маныловой К.О. могут быть рекомендованы исследователям в области физической химии, а также найти применение и развитие в научных и учебных центрах, работающих в области разделения и концентрирования ионов цветных металлов: в Московском, Санкт-Петербургском, Воронежском государственных университетах, Саратовском исследовательском государственном, Уральском федеральном университетах, в Институте геохимии и аналитической химии им. Вернадского РАН (Москва), в институте геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН (Екатеринбург). Результаты работы могут быть востребованы и внедрены в лабораториях экологического профиля, а также апробированы в горно-металлургических компаниях.

После ознакомления с работой возникли следующие вопросы и замечания:

1. В табл. 3.1 «Растворимость 2-сульфиламино-3-замещенных тиофенов в некоторых средах при $t = (20,0 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$ » округление числовых результатов выполнено недостаточно корректно: количество значащих цифр должно быть одно и тоже для каждого способа выражения растворимости (моль/л или в г/л).

2. В подписи к рисункам 4.7, 4.8, 4.21, 4.24, 4.25, 4.29, 4.33 не указано, какая концентрация ионов металлов и реагентов (равновесная или исходная).
3. Какое произведение растворимости (условное или термодинамическое) Ксения Олеговна рассчитывала для осадков комплексов ионов цветных металлов с реагентами?
4. В табл. 4.4 наблюдается несоответствие между степенью осаждения (S, %) и ПР осадков комплексов: у комплексов Zn с реагентом (1) степень осаждения составляет 99,9% (самая высокая в ряду ионов металлов), а значение ПР меньше, чем у ионов Cu с реагентом. Чем это можно объяснить?
5. Почему при изучении закономерностей экстракции ионов металлов из аммиачных растворов в качестве исследуемых были выбраны реагенты СТГ-II, а не СТГ-III, так как обе группы реагентов хорошо растворимы в п-ксилоле и хлороформе?
6. Был ли проведен РСА для подтверждения структуры выделенных комплексов ионов металлов с реагентами?
7. При изучении процессов комплексообразования реагентов СТГ-I с ионами металлов спектрофотометрическим методом для лучшей интерпретации результатов анализа не следует объединять УФ- и видимую область спектра, так как исследуемые области обладают разной аналитической чувствительностью. Поэтому при подобном снятии спектров в видимой области аналитические сигналы становятся малочувствительными. Например, при обсуждении электронного спектра на рис. 4.20 о присутствии комплексного соединения – максимум поглощения не наблюдается, а видна только точка перегиба. Возможно при снятии спектров только в видимой области максимум будет более отчетливым.

Однако вышеперечисленные замечания не подвергают сомнению высокое качество полученных экспериментальных результатов, а также выводов работы и не снижают хорошего впечатления о диссертационной работе, выполненной на высоком уровне.

Заключение

В целом диссертационная работа Ксении Олеговны Маныловой представляет собой завершенное научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне.

Диссертация оформлена грамотно, логично построена и изложена современным научным языком. Автором проделан большой объем работы, исследования выполнены на высоком методическом уровне с применением разнообразных современных методов исследования. Это дает основание считать, что полученные результаты достоверны, а защищаемые положения обоснованы. Автореферат диссертации Маныловой К.О. состоит из 22 страниц и полностью отражает содержание диссертационной работы и сделанные в ней выводы. Содержание диссертации соответствует выбранной специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Таким образом, диссертационная работа Маныловой Ксении Олеговны **«Физико-химические свойства и взаимодействие 2-сульфониламино-3-замещенных тиофенов с ионами цветных металлов»** по своему содержанию, объему выполненной работы, актуальности, полученным результатам, их научной и практической значимости соответствует требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Манылова Ксения Олеговна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании кафедры аналитической химии и экспертизы Пермского государственного национального исследовательского университета (протокол № 11 от 30 июня 2017 г.). Присутствовало 10 человек профессорско-преподавательского состава. Результаты открытого голосования: «за» - 10 чел., «против» - нет, «воздержалось» - нет.

Отзыв составлен заведующим кафедрой аналитической химии и экспертизы Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет», доктором химических наук, профессором Дегтевым Михаилом Ивановичем.

Зав. кафедрой аналитической химии и экспертизы ПГНИУ,
д.х.н., профессор < Дегтев Михаил Иванович
30.06.2017 г.

Почтовый адрес: 614990 г. Пермь, ул. Букирева, 10А, корп. 6.

Телефон: (342) 2-396-222.

Электронная почта: anchem@psu.ru

Собственноручную подпись <i>Дегтева М.И.</i>
удостоверяю Работник отдела кадров / <i>[подпись]</i>