

ОТЗЫВ

официального оппонента

доктора химических наук, доцента Первой Инны Геннадьевны
на диссертационную работу

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

Особый интерес для процессов извлечения и разделения цветных металлов методами жидкостной экстракции и ионной флотации представляют производные тиофенов, имеющие сульфонильную группу, придающую поверхностно-активные свойства лигандам. Хотя эти соединения отличаются несложной структурой, в то же время в результате целенаправленной модификации функциональных групп возможно введение в состав молекулы лиганда дополнительных электронодонорных атомов, тем самым обеспечивается синтез новых соединений с заданными свойствами, например, способностью образовывать прочные внутрикомплексные соединения с цветными металлами. Значение подобных соединений неизменно возрастает в технологии экстракционного выделения/разделения цветных и рассеянных элементов в связи с вовлечением в переработку «бедного» и вторичного сырья. Поэтому на сегодняшний день остается актуальной проблема установления связи физико-химических свойств и реакционной способности с пространственным и электронным строением молекул или других структурных единиц 2-сульфониламино-3-замещенных тиофенов, обуславливающей их поведение в процессах экстракции и ионной флотации.

Решение этой проблемы предполагает, во-первых, синтез самих лигандов, расширение выбора подходящих функциональных групп, изучение свойств полученных реагентов при изменении органической матрицы и количественных соотношений «состав – структура – свойство» в рядах 3-замещенных тиофенов. Во-вторых, для практических целей необходимо также изучить влияние среды на свойства реагентов и протекание химических процессов, сопровождающих извлечение металлов с помощью экстракции и ионной флотации.

В связи с этим, тема диссертационной работы Маныловой Ксении Олеговны, посвященной установлению взаимосвязи строения 2-сульфоамино-3-замещенных тиофенов (СТГ) и их физико-химических, комплексообразующих свойств по отношению к ионам цветных металлов, определяющих их пригодность как реагентов для экстракции и ионной флотации, вне сомнений, актуальна и востребована для развития теории строения и комплексообразования сульфонильных производных 2-амино-3-замещенных тиофенов и практики применения процессов концентрирования и разделения ионов металлов.

Результаты, полученные в диссертационной работе Маныловой К.О., обладают научной новизной, так как расширяют представления о строении и механизме ионизации 3-замещенных тиофенов. Кроме того данная работа предоставляет большой объем экспериментальных данных по физико-химическим свойствам 16 соединений – 2-сульфоамино-3-замещенных тиофенов, обуславливающим возможность их применения в процессах концентрирования цветных металлов.

Растворимость, протолитические равновесия, устойчивость к гидролизу лигандов исследовались в зависимости от природы функциональной группы в 3-ем положении тиофенового кольца (3-замещенные 2-(арил-, метил)сульфоамино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b] тиофены СТГ-I), от заместителей при сульфонильной группе (этил-2-(арил-, метил)сульфоамино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилаты СТГ-II); от заместителей в 4 и 5 положении тиофенового кольца (этил-2-тозиламино-4(арил-, алкил)-5-(арил-, алкил)-тиофен-3-карбоксилаты СТГ-III). Автором выявлена корреляционная зависимость кислотных свойств соединений ряда СТГ-II от значений σ -констант Гаммета, для реагентов СТГ-III определена линейная зависимость между экспериментально найденными значениями констант ионизации реагентов и рассчитанными значениями их липофильности. Практически все реагенты устойчивы к гидролизу в 0,1 моль/л КОН при 60 °С в течение 4 часов, а при 20 °С – в течение суток.

Поскольку экстрагируемые соединения металлов, в основном, представляют собой координационные соединения, то для описания механизма экстракции необходимо выяснение их состава и строения. Для

исследования процессов комплексообразования СТГ с ионами Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) в аммиачных растворах были использованы разнообразные физико-химические методы анализа: потенциометрия, кондуктометрия, термогравиметрия, атомно-абсорбционная, ИК-, ¹H ЯМР-спектроскопия, элементный анализ. В диссертации впервые установлено, что реагенты рядов СТГ-II и СТГ-III и 3, 4 ряда СТГ-I образуют комплексы Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) в аммиачных растворах с соотношением [M(II)]:[HL] = 1:2. Лиганды 2 и 5 ряда СТГ-I в зависимости от pH среды формируют различные типы комплексов: для ионов Cu(II) в области pH~4–5 с соотношением компонентов [Cu(II)]:[H₂L] = 1:2; в области pH~8–10 – 1:1. Кобальт- и никельсодержащие комплексы имеют состав [M(II)]:[HL] = 1:1 при pH~9–10.

Выделены и идентифицированы некоторые комплексы цветных металлов с 2-сульфоамино-3-замещенными тиофенами, рассчитаны значения произведений растворимости комплексов в твердом состоянии (в виде осадков) и констант равновесия реакций комплексообразования. Для комплексов на основе СТГ-II установлены корреляционные зависимости – lg(ПР/ПРН) от значений σ-констант Гаммета. Полученные автором результаты и установленные закономерности дают возможность количественного прогнозирования важнейших свойств соединений и расширяют знания о влиянии их строения на характер взаимодействия в процессах экстракции.

Поскольку известно, что растворенное вещество как в водной, так и в органической фазе может участвовать в различных химических превращениях (комплексообразовании, гидролизе, диссоциации, ионной агрегации и т.д.) в представленной работе проведено исследование экстракционных равновесий в изучаемых системах. В диссертации впервые установлены закономерности экстракционного извлечения Cu(II), Ni(II), Co(II), 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 в виде комплексов ML₂, рассчитаны константы экстракции.

На основании полученных данных автором предлагается эффективный реагент-собиратель для извлечения ионов цветных металлов методом ионной флотации. Хотя извлекаемые в пену продукты и не являются индивидуальными веществами, но степень извлечения ионов Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) с применением выбранного автором этил-2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилата составляет $\geq 99\%$, причем остаточные концентрации металлов соответствуют нормам ПДК для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов и обоснованность выводов, сделанных на их основе, обусловлены использованием современного сертифицированного исследовательского оборудования, грамотной интерпретацией полученных экспериментальных данных по строению и физико-химическим характеристикам изучаемых 2-сульфоамино-3-замещенных тиофенов и комплексов металлов на их основе.

Практическая значимость выполненной диссертационной работы выражается в установлении принципиальной возможности применения сульфонильных производных аминотиофенов СТГ-II в качестве флотационных собирателей ионов Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II), что в связи с потребностями металлургии цветных и редких металлов, полупроводниковой техники и атомной промышленности позволит решить проблему ресурсосбережения и охраны окружающей среды.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в научных организациях при изучении экстракционных и комплексообразующих свойств 2-сульфоамино-3-замещенных тиофенов и для разработки способов селективного извлечения ценных для промышленности металлов, а также в высших учебных заведениях химико-технологического профиля при создании лекционных и практических курсов по физической химии и методам инженерной защиты окружающей среды.

Диссертационная работа написана достаточно грамотно, четко структурирована, оформлена в соответствии со стандартами на текстовую документацию. Материал изложен последовательно и хорошо иллюстрирован. Выводы и основные положения работы научно обоснованы. Ссылки на лите-

ратуру приведены с учетом последних достижений в области изучения физико-химических и комплексообразующих свойств органических экстрагентов, их применения в процессах извлечения металлов методами экстракции и ионной флотации. Поставленная цель и связанные с ней задачи соискателем достигнуты. Тема диссертации соответствует заявленной научной специальности 02.00.04 – Физическая химия. Основные результаты диссертационной работы в полной мере отражены в 19 публикациях, в том числе в 5 статьях в реферируемых российских научных изданиях, рекомендуемых ВАК, а также прошли апробацию на научных всероссийских и международных конференциях, симпозиумах, что также подтверждает достоверность полученных автором результатов.

Автореферат по содержанию и качеству соответствует тексту диссертации. Автореферат дает полное представление о вкладе автора, новизне и значимости результатов.

При ознакомлении с диссертационной работой возникли следующие вопросы и замечания:

1. Некорректно указан состав соединений 1-10 (например, в табл. 2.1, 2.2, 2.3 и т.д.) с использованием заместителей R'' и R'''.

2. Хотелось бы более «уверенного» обоснования выводов о кислотности соединений 2 и 5, поскольку приводимые автором рассчитанные значения полной энергии ($E_{\text{полн.}}$, а.е.э.) для O-депротонированных и N-депротонированных ионов в газовой фазе практически одинаковы (например, $E_{\text{полн.}}$ для 2а составляет -1171,6654 а.е.э., а для 2б – -1171,6859 а.е.э.).

3. По какой причине (или признаку) соединение 1 отнесено к группе СТГ-I, а не к группе СТГ-II? В то же время строение и свойства этих соединений обсуждаются совместно и сравниваются. Например, по тексту диссертации на стр. 72: «... в координационном взаимодействии с ионами цветных металлов реагенты рядов СТГ-II и СТГ-III участвуют в ионизированной форме в виде однозарядного иона L^- . Об этом свидетельствует отсутствие в ИК-спектрах комплексов характеристических полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям связей NH, наблюдаемых в спектрах лигандов (3117 см^{-1})». Здесь данные приведены именно для реагента 1.

4. Почему не предпринята попытка по выделению комплексов всех исследуемых 2-сульфонамино-3-замещенных тиофенов при проведении экстракции, ведь известно, что экстракцию (согласно [Петрухин О.М. Координационная химия и экстракция металлов / Химия экстракции. Новосибирск: Наука, 1984. 256 с.]) можно рассматривать как метод синтеза координационных соединений в условиях экстракционной системы? Тогда можно было бы использовать данные, например, элементного анализа не только для комплексов на основе соединений 1, 2, 4.

5. В работе отмечен следующий факт: «...в процессе экстракции реагенты ...» (имеются в виду реагенты ряда СТГ-II) «... не переносят аммиак, но незначительная концентрация солей аммония существенно снижает извлечение цветных металлов». Может ли автор дать рекомендации по преодолению данного влияния с целью более эффективного проведения экстракции ионов металлов?

6. Чем объясняется эпизодическое применение квантово-химических расчетов только для определения неионизированной и ионизированной форм соединений 2 и 5? Ведь использование методов квантовой химии в сочетании с физико-химическими и другими методами исследования может стать «ключом» к получению принципиально важной информации о реакционной способности, механизмах химических реакций, свойствах реагентов, к установлению прогностических количественных соотношений «структура – свойство», особенно это важно при исследовании особенностей формирования координационных соединений.

Указанные замечания не затрагивают основных положений новизны и практической значимости выполненной работы и не снижают ее ценности. Диссертация Маныловой Ксении Олеговны «Физико-химические свойства и взаимодействие 2-сульфонамино-3-замещенных тиофенов с ионами цветных металлов» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задач по изучению взаимосвязи строения 2-сульфонамино-3-замещенных тиофенов и их физико-химических, комплексообразующих свойств, экстракционных равновесий с ионами цветных металлов в аммиачных растворах, закономерностей флотационного извлечения комплексов на основе исследованных лигандов, имеющих существенное

значение для развития физической химии, что соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» в редакции, утвержденной постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Манылова Ксения Олеговна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент,
доктор химических наук, специальность 02.00.01
«Неорганическая химия», доцент,
заведующий кафедрой физико-химической технологии
защиты биосферы
ФГБОУ ВО «Уральский государственный
лесотехнический университет»

И.Г. Первова

05 сентября 2017 г.

620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, д. 37
Тел.: (343) 262-96-50, e-mail: biosphera@usfeu.ru

Подпись Первовой И.Г. заверяю: