

ОТЗЫВ

официального оппонента

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

Диссертационная работа Маныловой Ксении Олеговны посвящена изучению физико-химических и комплексообразующих свойств 2-сульфониламино-3-замещенных тиофенов различного строения. Эти реагенты выгодно отличаются простой структурой и хорошо изученным способом получения. Возможность целенаправленного модифицирования их химической структурой путем введения и варьирования природы функциональной группы в различные положения тиофенового кольца создает предпосылки для получения разнообразных по свойствам реагентов. Однако сведения о комплексообразующих сульфонильных производных 2-аминотиофенов весьма немногочисленны. Между тем, являясь полидентатными лигандами и имея в составе сульфонильную группу, придающую им поверхностно-активные свойства, соединения данного класса представляют значительный интерес как реагенты для экстракционного и флотационного концентрирования ионов металлов. В связи с этим тема диссертационной работы Маныловой Ксении Олеговны является **актуальной**.

Научная новизна исследования и полученных Маныловой Ксений Олеговной результатов заключается в том, что автором впервые выявлено влияние строения 2-сульфониламино-3-замещенных тиофенов на их физико-химические свойства (растворимость, устойчивость к гидролизу, протолитические свойства). Исследованы комплексообразующие свойства рассматриваемых соединений по отношению к ионам меди (II), кобальта (II), никеля (II), цинка (II) и кадмия (II) в аммиачных растворах. Рассчитаны

значения произведений растворимости комплексов и констант равновесия реакций комплексообразования. Установлены составы комплексов, предложены их графические формулы. Изучены закономерности флотационного и экстракционного извлечения меди (II), кобальта (II), никеля (II) и цинка (II) этил 2-(арил-, метил)сульфо-ниламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилатами. В результате обобщения полученных автором данных выявлены наиболее перспективные соединения для концентрирования ионов металлов.

Диссертационная работа Маныловой Ксении Олеговны имеет традиционную структуру и состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы из 105 наименований.

В обзоре литературы (первая глава) систематизированы сведения о свойствах различных производных 2-амино-3-замещенных тиофенов. Рассмотрены способы их получения, отмечено, что наиболее удобным и универсальным способом является метод трехкомпонентной реакции Гевальда. Описаны комплексообразующие свойства замещенных 2-аминотиофенов и основные области их применения. Показано, что все работы по комплексообразованию 2-амино-3-замещенных тиофенов сводятся к выделению комплексных соединений, установлению их структуры и биологической активности. Данные о физико-химических и комплексообразующих свойствах сульфонильных производных 2-аминотиофенов малочисленны.

Во второй главе описаны методики исследования, используемые в работе, приведены приборы и реактивы, а также основные характеристики объектов исследования – шестнадцати 2-сульфониламино-3-замещенных тиофенов трех рядов.

Третья глава диссертационной работы Маныловой Ксении Олеговны посвящена исследованию физико-химических свойств 2-сульфониламино-3-замещенных тиофенов. Автором определена растворимость соединений в воде, растворе гидроксида калия, органических растворителях. На основании

полученных данных сделаны предварительные выводы о перспективности применения соединений с различными заместителями в экстракции и ионной флотации.

Исследованы кислотно-основные свойства соединений, которые в большинстве случаев определяются наличием в их составе сульфоиламидной группы. Для трех реагентов, имеющих в третьем положении тиофенового кольца карбоксильную группу, также определены соответствующие значения константы ее диссоциации. Также изучена гидролитическая устойчивость всех исследуемых 2-сульфоиламино-3-замещенных тиофенов в растворе гидроксида калия.

В **четвертой главе** описаны комплексообразующие свойства 2-сульфоиламино-3-замещенных тиофенов по отношению ионам цветных металлов. Определены интервалы pH образования, состав комплексных соединений рассматриваемых реагентов с ионами меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II) и кадмия (II), рассчитаны значения произведений растворимости соответствующих осадков и константы равновесия реакций комплексообразования. Выявлено влияние природы заместителя в третьем, четвертом и пятом положении тиофенового кольца на комплексообразующие свойства исследуемых соединений. На основании полученных данных установлено, что наиболее перспективными для концентрирования ионов цветных металлов соединениями являются реагенты со сложноэфирной группой в третьем положении тиофенового кольца.

Заключительная глава диссертационной работы посвящена исследованию возможности применения производных 2-аминотиофенов для экстракционного и флотационного концентрирования ионов цветных металлов. Изучены закономерности экстракционного извлечения ионов меди (II), никеля (II), кобальта (II) и цинка (II) реагентами ряда этил-2-(арил-, метил)сульфоиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилатов из аммиачных растворов. Рассчитаны константы экстракции, определен состав экстрагируемых комплексов. Также проведена апробация

исследуемых соединений в качестве собирателей для ионной флотации ионов цветных металлов. Таким образом, показана перспективность использования сульфонильных производных аминотиофенов в качестве экстрагентов и флотационных собирателей ионов меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II) и кадмия (II).

В заключении приводятся выводы по работе, которые являются обоснованными и логично вытекают из полученных автором данных.

Достоверность полученных автором результатов обеспечивается применением современных физико-химических методов исследования, использованием стандартных методик и статической обработкой данных.

Практическая значимость полученных Маныловой Ксенией Олеговной результатов не вызывает сомнений. Автором выявлены закономерности влияния строения сульфонильных производных 2-амино-3-замещенных тиофенов на их физико-химические, и в том числе комплексообразующие свойства по отношению к ионам цветных металлов. Полученные данные позволяют спрогнозировать свойства производных тиофенов в зависимости от природы введенного заместителя, а значит, осуществлять направленный синтез соединений с заданными свойствами. Установлена принципиальная возможность использования этил-2-(арил-, метил)сульфониламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилатов для экстракционного концентрирования ионов цветных металлов, а также в качестве флотационных собирателей.

Кроме того полученные автором данные расширяют теоретические представления о химии тиофенов, в частности дополняют их сведениями о физико-химических свойствах сульфонильных производных 2-амино-3-замещенных тиофенов.

Содержание диссертации полностью отражено в автореферате. Основные результаты, полученные автором диссертации, опубликованы в виде 19 работ, в том числе в виде 5 статей в журналах, рекомендуемых ВАК.

При ознакомлении с диссертационной работой Маныловой Ксении Олеговны возникли следующие вопросы и замечания:

1. В работе приводятся результаты исследования влияния солей аммония на осаждение (стр. 95) и экстракцию (стр. 104) ионов цветных металлов этил-2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилатом. Чем можно объяснить значительное влияние природы аниона в составе соли на степени извлечения никеля (II) и меди (II)?

2. Не ясен выбор в качестве титранта при потенциометрическом титровании раствора гидроксида натрия: известно, что по сравнению с ионами калия ионы натрия оказывают более значительное влияние на показания стеклянного электрода. Также требует пояснения выбор концентрации фонового электролита (0,1 моль/л KCl): можно ли считать ионную силу раствора в процессе титрования постоянной, если концентрация хлорида калия сопоставима с концентрацией титранта?

3. Из текста методики потенциометрического определения констант кислотной диссоциации (стр. 39-40) неясно, предпринимались ли при проведении потенциометрического титрования какие-либо меры для предотвращения взаимодействия титранта (гидроксида натрия) с оксидом углерода (IV), содержащимся в воздухе.

4. На стр. 97 при исследовании экстракции ионов металлов автор отмечает, что «широкая область значений pH извлечения меди (II) позволяет выбрать условия для ее селективной экстракции», однако далее условия не конкретизируются. Кроме того, весьма интересно было бы оценить значения коэффициентов селективности, которые, к сожалению, не были рассчитаны автором.

5. Допущены неточности при оформлении работы: не все условные обозначения и сокращения присутствуют в соответствующем списке. Во-вторых, значения объемов раствора, отмеряемых с помощью мерных колб или пипеток, следует записывать с точностью как минимум до десятых долей миллилитра.

Возникшие вопросы и замечания не снижают общей положительной оценки работы. Считаю, что диссертационная работа Маныловой Ксении Олеговны «Физико-химические свойства и взаимодействие 2-сульфониламино-3-замещенных тиофенов с ионами цветных металлов» по своему объему, актуальности, научной новизне и значимости полученных результатов отвечает критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335). Автор работы – Манылова Ксения Олеговна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - Физическая химия.

Ведущий инженер кафедры аналитической химии и химии окружающей среды Института естественных наук и математики Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
Кандидат химических наук



Петрова Юлия Сергеевна

620026, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 48

Тел.: (343) 389-97-08

E-mail: petrova.yu.s@mail.ru

04.09.2017 г.

Подпись

Заверяю

