

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования
«Иркутский государственный университет»
(ФГБОУ ВО «ИГУ»)

ПРОРЕКТОР ПО НАУЧНОЙ РАБОТЕ И
МЕЖДУНАРОДНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

К.Маркса ул., д.1, г. Иркутск, 664003

Тел.: (3952) 521-902 Факс: (3952) 20-13-07

ОКПО 02068226, ОГРН 1033801008218,

ИНН/КПП 3808013278/380801001

www.isu.ru, e-mail: prorectornir@isu.ru

№ _____

На № _____ от _____

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе и
международной деятельности

федерального государственного

бюджетного образовательного учреждения

Иркутский
университет»,
Химических наук

Григоричев

я 2018 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу **Харламовой Виктории Юрьевны** на тему
«**Высокоустойчивые комплексы золота(I) с серосодержащими лигандами в водном растворе**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 — Неорганическая химия

Комплексы золота(I) с серосодержащими лигандами, а также остатками аминокислот привлекают внимание исследователей как академических, так и промышленных лабораторий. Прежде всего, это обусловлено их потенциалом для разработки новых технологий извлечения золота из руд и другого сырья, в том числе способом микробиологического выщелачивания. Кроме того, их рассматривают как основную альтернативу цианидным комплексам в процессах электрохимического золочения, некоторые комплексы золота(I) вызывают интерес как люминисцентные материалы. Большое внимание к комплексам золота с биологически активными лигандами уделяется и в связи с их распространенным применением в медицине. Несмотря на их широкое применение, данных об устойчивости комплексов Au(I) с различными серосодержащими лигандами, а также данных о разнолигандных комплексах в растворе очень мало, а имеющиеся — противоречивы; полных систематических исследований равновесий и сопутствующих процессов также не проводилось. Диссертационная работа **Харламовой Виктории Юрьевны** посвящена изучению высокоустойчивых комплексов золота(I) с серосодержащими лигандами (сульфит-ионом, тиосульфат-ионом, кислотными остатками метионина и цистеина, тиомалат-ионом) в растворе. Выбор лигандов был обусловлен распространенностью и практическим

использованием соответствующих комплексов. Кроме того, предполагалось изучить наиболее устойчивые комплексы данного типа и получить количественные данные о процессах с их участием. Для достижения предлагаемой в работе цели были поставлены научные задачи, включающие определение констант равновесий образования и других процессов с участием комплексов золота(I) с серосодержащими лигандами и аминокислотными остатками, а также изучение некоторых характеристик комплексов. Таким образом, значимость поставленных в работе задач для решения фундаментальных проблем неорганической и, отчасти, физической химии, а также ряда практических проблем очевидна, в связи с чем **актуальность** диссертационной работы Харламовой В.Ю. не вызывает сомнений.

Диссертационная работа построена традиционно. Она изложена на 101 странице, содержит 4 таблицы и 25 рисунков. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 3), постановки задачи, обоснования выбора объектов исследования, изложения и обсуждения собственных экспериментальных результатов (глава 3), заключения, перечня основных результатов и выводов по работе, библиографического списка, включающего 103 наименования источников.

В **литературном обзоре** (глава 1) в достаточной степени представлены и обсуждены известные данные об устойчивости комплексов Au(I) и Au(III), методы исследования процессов с участием золота(I), а также применение комплексов золота на практике. Всесторонний и детальный анализ литературных данных обусловил четкую постановку задачи и цельность работы.

В **экспериментальной части** (глава 2) приводится подробное описание методик проведения реакций, приготовления растворов, подготовки растворителей и реагентов, применяемых физико-химических методов анализа. Особое внимание в работе уделяется математической обработке экспериментальных данных и расчету констант. Следует отметить творческий подход и умелое применение инструментальных методов (в частности, рН-метрии, УФ-спектроскопии, потенциометрии, метода капиллярного электрофореза) к весьма сложным с точки зрения методики объектам, что свидетельствует о высоком уровне проведенного исследования и не оставляет сомнений в его достоверности, надежности полученных результатов и в обоснованности сделанных выводов.

Обсуждение собственных экспериментальных результатов представлено в третьей главе диссертации, в ней представлены результаты по изучению влияния ряда

факторов (рН, концентрация Cl^- и Au(I) , добавки органического растворителя и др.) на окислительно-восстановительную стабильность сульфитного комплекса $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ в кислых хлоридных растворах. В следующих разделах приведены результаты по исследованию равновесий в системах сульфитно–тиосульфатных, L-метионин–хлоридных, L-цистеин–хлоридных комплексов золота(I). Отдельным разделом детально представлено изучение равновесий с участием полимерных тиомалатных комплексов золота(I), а также процессов их протонирования. Завершает данную главу исследование возможностей применения капиллярного зонного электрофореза к изучению равновесий с участием комплексов золота(III) и золота(I).

Основными результатами являются следующие:

1. Изучено равновесие замещения сульфит-иона на тиосульфат-ион в сульфитном комплексе $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ с образованием $\text{Au}(\text{SO}_3)(\text{S}_2\text{O}_3)^{3-}$ и $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. Определены параметры: $\lg\beta_1 = -0.35 \pm 0.15$, $\lg\beta_2 = -0.98 \pm 0.10$.
2. Получена оценка константы замещения сульфит-иона на хлорид-ион в сульфитном комплексе $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ с образованием $\text{Au}(\text{SO}_3)\text{Cl}^{2-}$, $\lg K_1 = -6.46 \pm 0.11$.
3. Изучено равновесие замещения хлорид-иона на кислотный остаток метионина в хлоридном комплексе AuCl_2^- . Определены параметры: $\lg\beta_1 = 3.8 \pm 0.1$ и $\lg\beta_2 = 5.4 \pm 0.2$.
4. Изучены равновесия с участием цистеинатных (Cys) комплексов золота(I), впервые определены константы образования бис-цистеинатных депротонированного и протонированных комплексов золота(I). Стандартный потенциал $\text{Au}(\text{Cys})_2^{3-}$ равен $E_{1/0}^0 = -0.172 \pm 0.011$ В. Определены константы протонирования комплексов.
5. Изучены равновесия и определены константы процессов с участием полимерного циклического тиомалатного (ТМ) комплекса золота(I): раскрытие цикла, деполимеризация, образование бистиомалатного комплекса. Предложен способ учета влияния многочисленных процессов протонирования комплексов в этой системе при помощи вспомогательных эффективных функций. Определена величина стандартного потенциала бис-тиомалатного комплекса AuTM_2^{5-} $E_{1/0}^0 = -0.260 \pm 0.025$ В.
6. Доказано, что при взаимодействии тетрахлороаурата с тиомалатом основным продуктом является сульфеновая кислота, а не дисульфид, как считалось ранее.

Перечисленные результаты определяют **научную новизну** диссертационной работы.

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием комплекса современных методов анализа, общим высоким уровнем проведения исследования, использованием надежных известных методов измерений и обработки данных, внутренней согласованностью и, в большинстве случаев хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с помощью разных методов. Результаты и выводы не противоречат литературным данным, прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях.

Практическая значимость работы основана на использованных методологических подходах: выборе исходных систем для физико-химических исследований, методов исследования, способов расчета равновесного состава. Реализация таких подходов, базирующихся на глубоком понимании природы протекающих химических взаимодействий, позволила получить результаты, которые могут быть использованы для объяснения и прогнозирования процессов с участием комплексов золота(I), оптимизации составов бесцианидных электролитов золочения, при разработке способов извлечения золота. Кроме того, данные для комплексов золота(I) с серосодержащими аминокислотами и тиомалатом могут быть полезны при создании и применении медицинских препаратов на основе этих и родственных соединений, а также при изучении их биологической активности.

Принципиальных недостатков работа не содержит, однако, по ней можно сделать следующие замечания.

1. Значительная часть литературного обзора посвящена анализу известных данных о константах устойчивости комплексов золота(I) и золота(III). При этом практически не рассматривается влияние структурных особенностей рассматриваемых соединений на их устойчивость по отношению к различным реагентам и условиям проведения исследований. Была бы интересна авторская трактовка таких возможных зависимостей.
2. На с. 40–43 автором рассмотрены два способа контроля влияния окисления сульфита кислородом воздуха, но остается непонятным, почему для контроля содержания кислорода не применялся, например, метод предварительного пропускания через раствор инертного газа?
3. В работе автором отмечается, что из-за низкого окислительного потенциала пары $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ комплекс $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ должен практически необратимо восстанавливаться до Au^0 в любой среде. Такой вывод, на наш взгляд, совершенно не очевиден, так как в этом случае необходимо учитывать окислительно-восстановительный потенциал катионной пары, состав которой для комплексов золота(I) в водной среде не очевиден.

4. Интересно было бы узнать мнение автора о границах применения метода капиллярного зонного электрофореза с УФ-диодноматричным детектором в системах смешанных комплексов золота(III) и золота(I).
5. На наш взгляд, важной и нужной в тексте диссертации была бы информация о том, вносит ли в изменение оптической плотности в спектрах поглощения различных форм комплексов погрешность измерения этой величины в широком интервале ее значений.
6. В работе встречаются не совсем корректные формулировки и стилистические погрешности, например, с. 11 «Было обнаружено, что ванны с двумя лигандами являются очень устойчивыми...», с. 16 «предложен способ использования бактерий, которые генерируют энергию из окисления серы и железа...», с. 17 «ни при каком рН», с. 30 «прямолинейная корреляция с наклоном 0.44–0.55, который авторы приписали степени диссоциации комплекса...», многочисленные повторы слов в одном абзаце, странице: «применяли», «было» (с. 19), «приведен» (с. 25) и т.д.

Отмеченные замечания, носящие, скорее, характер пожеланий, не снижают общего благоприятного впечатления от представленной работы. Она выполнена на высоком экспериментальном уровне, свидетельствует о глубоком понимании автором механизмов процессов с участием комплексов золота(I) и золота(III), модифицированных серосодержащими лигандами, а также аминокислотными остатками. Умелое использование автором набора физико-химических и расчетных методов не оставляет сомнений в его высокой квалификации.

Основные результаты и положения работы представлены в 12 публикациях, в том числе в 7 статьях в отечественных и зарубежных журналах, индексируемых в международных наукометрических системах Web of Science и Scopus, а также широко обсуждены на научных форумах. Автореферат, в полной мере отражает содержание диссертации.

Работа является целостным научным исследованием, в котором решены поставленные задачи по изучению высокоустойчивых комплексов золота(I) с серосодержащими лигандами (сульфит-ионом, тиосульфат-ионом, кислотными остатками метионина и цистеина, тиомалат-ионом) в растворе, определены константы равновесий образования и других процессов с участием комплексов золота(I), изучены некоторые характеристики комплексов.

Полученные В.Ю. Харламовой результаты могут быть использованы при чтении соответствующих курсов лекций студентам МГУ, СПбГУ, НГУ, ИГУ, ИрННТУ, МТУ и др., а также в научных исследованиях, проводимых в научно-исследовательских академических и отраслевых институтах химического профиля и высших учебных

заведениях: ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, ОАО «Иргиредмет» и др.

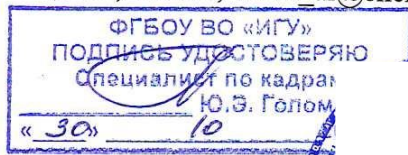
Рассматриваемая диссертационная работа по актуальности, научной новизне полученных результатов, уровню проведенных исследований, объему и практической значимости результатов полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в редакции Постановления Правительства РФ № 355 от 21 апреля 2016 г.), а её автор, Харламова Виктория Юрьевна, несомненно, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 — Неорганическая химия.

Материал диссертации и отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на совместном заседании кафедр общей и неорганической химии, аналитической химии, физической и коллоидной химии (протокол № 1 от 30.10.2018 г.).

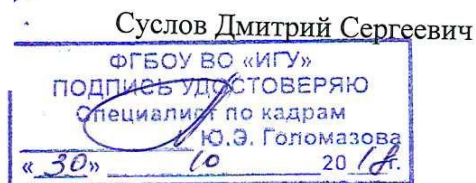
Отзыв составлен:

доктор химических наук, доцент,
директор НИИ Нефте- и углехимического синтеза,
доцент кафедры физической и коллоидной химии
+7(3952)521082, suslov@chem.isu.ru

кандидат химических наук, доцент,
декан химического факультета
+7(3952)425935, vilms_ai@chem.isu.ru



Федеральное государственное
образовательное учреждение высшего
образования «Иркутский государственный
университет», Российская Федерация, Иркутск
(3952) 521-900, факс+7 (3952) 24



Вильмс Алексей Иванович

образовательное учреждение высшего
образования «Иркутский государственный
университет», почтовый адрес: 664003,
Иркутск, ул. Карла Маркса, д. 1, тел. +7
(3952) 521-900, факс+7 (3952) 24
почта: rector@isu.ru, https://isu.ru/