



**МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
имени
М.В.ЛОМОНОСОВА
(МГУ)**

Ленинские горы, Москва,
ГСП-1, 119991
Телефон: 8-495-939-10-00
Факс: 8-495-939-01-26

11.03.2026 № 112-26/013-03

На №

«Утверждаю»

Проректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»





А.А.Федянин
арта _____ 2026 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» на диссертационную работу Зубричевой Дарьи Владиславовны на тему «Новые полигетероатомные терпенсодержащие соединения как перспективные экстрагенты для извлечения благородных металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности: 1.4.2. Аналитическая химия

Актуальность темы диссертационной работы. Проблема извлечения благородных металлов (золота, платины, палладия, родия и др.) в последние десятилетия приобретает особую остроту и актуальность. Это обусловлено совокупностью факторов: истощением природных месторождений, возрастающим спросом на драгоценные металлы в высокотехнологичных отраслях промышленности, а также ужесточением экологических требований к металлургическому производству. Ключевое значение в связи с этим приобретает переработка вторичного сырья и техногенных отходов, в которых содержание металлов платиновой группы (МПГ) может быть на порядки выше, чем в богатых природных рудах. Вовлечение отработанных катализаторов и отходов электронной промышленности в переработку позволяет не только компенсировать дефицит первичного сырья, но и решить проблему утилизации токсичных отходов.

Разработка и совершенствование эффективных и селективных методов извлечения ценных компонентов из различного сырья является приоритетной задачей современной науки. Для МПГ, обладающих высоким химическим сродством и склонностью к комплексообразованию, жидкостная экстракция является практически безальтернативным методом разделения и концентрирования. Сложность извлечения МПГ обусловлена

сходством их химических свойств, низким содержанием и сложным многокомпонентным составом сырья. В этих условиях поиск новых эффективных экстрагентов, сочетающих высокую емкость и селективность, крайне востребован. Перспективные экстрагенты должны проявлять химическую устойчивость в агрессивных средах, обеспечивать хорошую кинетику экстракции, возможность регенерации для повторного использования, а также служить основой для разработки экологически безопасных технологий. Ввиду этого актуальность диссертационной работы, посвященной исследованию экстракционных свойств новых полигетероатомных терпенсодержащих соединений, является бесспорной.

Научная новизна представленной работы заключается в том, что получены новые научные данные об экстракционных свойствах новых полигетероатомных терпенсодержащих лигандов четырех различных классов (бис(альфа-аминоксимы), аза-окса-терпеновые макроциклы, D₂-симметричных макроциклы, дипинодиазафлуорены) по отношению к металлам платиновой группы; установлены оптимальные условия, обеспечивающие количественное и селективное извлечение Pd(II) и Au(III) представителями исследованных классов реагентов из смеси ионов благородных, щелочных и 3d-переходных металлов в системе жидкость-жидкость; предложен новый D₂-симметричный лимоненсодержащий лиганд, обладающий исключительной селективностью к Au(III); предложен способ селективного извлечения Pd(II) и Au(III) терпенсодержащими лигандами ряда бис(альфа-аминоксимов), импрегнированными на твердых углеродных носителях, из отработанных катализаторов на основе оксида алюминия и углерода.

Практическая значимость работы обусловлена применимостью разработанных экстракционных систем для создания методик выделения и разделения МПГ из различных объектов, в том числе природного и техногенного сырья. Важно, что Pd(II) и Au(III) извлекаются совместно и отдельно от металлов 3d-переходного ряда (Cr(VI), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) и других ионов благородных элементов (Ru(III), Ir(III)), что говорит о селективности исследуемых экстрагентов. Высокая эффективность извлечения Pd(II) и Au(III) из смеси с ионами металлов 3d-переходного ряда и ионами остальных благородных металлов реагентом бис(альфа-аминоксим) на основе альфа-пинена с дианилинометаном сохраняется при импрегнировании на углеродные носители. Это позволяет отказаться от использования токсичных органических разбавителей и перейти к более безопасному, простому и удобному варианту твердофазной экстракции.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертационная работа изложена на 157 страницах текста, содержит 101 рисунок и 29 таблиц и состоит из введения, 5 глав, включая обзор литературы, экспериментальную часть и 3 главы, где излагаются и обсуждаются основные полученные в работе результаты, а также заключения, списка литературы (126 наименований) и 6 приложений.

Достоверность результатов диссертации обеспечена комплексным подходом к проведению исследований с использованием современных инструментальных методов анализа (атомно-эмиссионная спектроскопия с микроволновой плазмой, хроматомасс-спектрометрия высокого разрешения, элементный анализ), репрезентативностью статистических

экспериментальных данных, анализом экспериментальных результатов и их сопоставлением с расчетными данными.

Представленные в диссертационной работе результаты исследований прошли достаточную апробацию на профильных конференциях Всероссийского и международного уровня. Основные результаты диссертационного исследования изложены в 5 публикациях в журналах, рекомендуемых ВАК и входящих в базы научного цитирования РИНЦ, Web of Science и Scopus, 3 из которых – в зарубежных журналах, 2 – в российских, и 6 тезисах докладов. Значимость проведенных исследований подтверждается их поддержкой в рамках гранта РФФИ.

Диссертационная работа характеризуется рядом достоинств. В частности, стоит отметить большое число новых лигандов, а именно 22 лиганда, исследованных в качестве экстракционных реагентов для извлечения МПГ в системах жидкость-жидкость. Среди ряда терпенсодержащих производных бис(альфа-аминоксимонов), аза-окса-терпеновых макроциклов, D2-симметричных макроциклов и дипинодиазафлуоренов выявлены лиганды, способные к селективному и эффективному извлечению ионов Pd(II), Au(III), иногда Pt(IV) и Ru(III), из смеси ионов благородных, щелочных и 3d-переходных металлов. В ряде случаев достигнуто количественное извлечение Pd(II) и Au(III) в оптимальных условиях (рН, разбавитель, соотношение объемов фаз), показана возможность реэкстракции и повторного использования реагентов. Для интерпретации полученных экстракционных данных проведены квантово-химические расчеты, позволившие предположить строение экстрагирующихся соединений и возможный механизм извлечения среди лигандов со схожими структурами, а также объяснить селективность действия некоторых реагентов. Автором предложено использовать новые реагенты, а именно – бис(альфа-аминоксимоны) с фрагментом альфа-пинена, импрегнированные на твердые неполярные углеродные носители (Сибунит-1562 и Полисорб-4), для извлечения Pd(II) и Au(III). Разработанный подход успешно применен для извлечения палладия из отработанных катализаторов на основе γ -Al₂O₃ и углерода.

Вместе с тем, по работе имеются следующие **замечания**:

1. Обзор литературы (Глава 1) занимает непропорционально большой объем относительно экспериментальной части работы.
2. В диссертации наблюдается существенный дисбаланс между физико-химическим исследованием процесса экстракции и собственно аналитической составляющей. Глава 3 (разделы 3.1–3.11, около 28 страниц) целиком отведена изучению закономерностей экстракционного извлечения: оптимизации условий извлечения Pd(II) из модельных растворов (влияние концентрации экстрагента, кислотности, продолжительности контакта фаз, природы растворителя, массовых соотношений), сопоставлению нескольких реагентов, разделительному и совместному извлечению с Au(III). В то же время непосредственно аналитическое применение — определение указанных металлов в реальных объектах — изложено на 6 страницах (Главы 4 и 5).
3. Из пяти сформулированных положений, выносимых на защиту, четыре относятся к закономерностям экстракции и результатам квантово-химического моделирования (условия извлечения, ряды селективности, энергия комплексообразования, синтез и

- характеризация экстрагентов). Непосредственно с аналитическим определением связано лишь пятое положение — определение Pd в катализаторах.
4. Значительная часть работы (разделы 3.7–3.10) отведена квантово-химическому моделированию комплексов PdCl₂ и AuCl₂ с тиакаликсаренами (DFT, HF): расчёту энергий Гиббса и энтальпий комплексообразования, оптимизации геометрии. Данный блок характеризует механизм координационного взаимодействия, однако не направлен на разработку или валидацию метода анализа и по существу относится к области физической или неорганической химии.
 5. В работе исследовано более двух десятков новых лигандов, однако отсутствуют данные, подтверждающие строение и чистоту лигандов, например, результаты ИК- или ЯМР-спектроскопии.
 6. Для определения металлов после экстракции в водной фазе использовали градуировочные зависимости, построенные на бидистиллированной воде. Насколько оправдана их применимость для определения элементов после экстракции в водной фазе, матричный состав которой существенно отличается от бидистиллированной воды? Проверялось ли возможное влияние матрицы (содержание соляной кислоты, ионная сила, распределение органического растворителя и лиганда в водную фазу) на интенсивность сигнала при МП-АЭС определении?
 7. Экстракционная часть посвящена обсуждению селективности новых лигандов, однако не проведена количественная оценка селективности. Ни для одного из исследованных соединений не рассчитаны коэффициенты разделения извлекаемых МПГ и коэффициенты разделения МПГ и переходных металлов.
 8. В таблице 12 представлены расчетные значения констант распределения разных форм лиганда и комплексов разного состава. Для многих из них получены аномально высокие значения коэффициентов распределения ($n \times 10^m$, где $m = 7-10$), обычно не встречающиеся в корректных экспериментах по распределению в системе жидкость-жидкость. Этот факт требует объяснения и обоснования. Также необходимо сравнение с соответствующими литературными данными по распределению комплексов металлов, лигандов (близких по строению или природе, хотя бы донорных атомов) в системах вода/хлороформ. Автору стоило бы рассчитать экспериментальные значения коэффициентов распределения (а возможно и констант распределения) по собственным результатам экстракционных экспериментов и сопоставить их с расчетными значениями.
 9. Отсутствуют формулы для расчета степени извлечения, пределов обнаружения и определения.
 10. Метрологическое обеспечение предлагаемых аналитических подходов представлено недостаточно полно. Не приведены градуировочные зависимости с указанием диапазона линейности и коэффициента корреляции для комбинированной экстракционной методики. Пределы обнаружения указаны только для МП-АЭС как метода инструментального детектирования, но не для методики в целом (с учётом стадии экстракционного концентрирования). Не выполнен анализ источников систематической погрешности; отсутствуют данные по внутрилабораторной

- прецизионности и проверке правильности на стандартных образцах состава, представленных в табл. 6. Не указаны диапазоны определяемых содержаний металлов для определения методом МА-АЭС.
11. В таблице характеристик МП-АЭС пределы обнаружения приведены с двумя-тремя значащими цифрами, тогда как данную величину необходимо представлять с одной значащей цифрой.
 12. В табл. 17 отсутствуют сведения о числе проведенных измерений, доверительные интервалы при определении концентрации до и после экстракции.
 13. Не обоснован выбор лиганда (лиганд 4) для исследования извлечения палладия в системе с углеродными сорбентами; отсутствует методика импрегнирования лиганда на углеродных сорбентах и его последующая подготовка к применению.
 14. Ценность работы могла бы быть выше, если бы исследование широкого круга реагентов (нескольких классов со схожей структурой, но различными заместителями) завершалось обоснованными рекомендациями автора по выбору экстрагентов того или иного класса для конкретных задач выделения и разделения МПГ. К сожалению, такие рекомендации и выводы в работе отсутствуют.
 15. Текст диссертации содержит значительное число опечаток, а также терминологических и стилистических неточностей, снижающих общее впечатление о работе.

Следует при этом подчеркнуть, что сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Д.В. Зубричевой и не снижают ее научной и прикладной значимости. Результаты диссертационного исследования представляют интерес для специалистов, выполняющих исследования в области аналитической химии и занимающихся проблемами экстракционного выделения и разделения металлов, создания эффективных и селективных экстрагентов для совершенствования методов разделения и концентрирования, а также могут быть рекомендованы для проведения научных исследований в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова (г. Москва), Санкт-Петербургском государственном университете (г. Санкт-Петербург), Казанском государственном университете (г. Казань), Саратовском государственном университете им. Н.Г. Чернышевского (г. Саратов), Воронежском государственном университете (г. Воронеж), Самарском государственном университете и Самарском государственном техническом университете (г. Самара), ГЕОХИ имени В.И. Вернадского РАН (г. Москва) и др., а также в учебных курсах по аналитической химии, экстракционным и сорбционным методам разделения.

Таким образом, диссертационная работа Зубричевой Дарьи Владиславовны является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по эффективному и селективному экстракционному извлечению благородных металлов, имеющей значение для развития аналитической химии.

Соответствие паспорту специальности. Содержание диссертации соответствует п. 2 («Методы химического анализа»), п. 8 («Методы маскирования, разделения и концентрирования») и п. 9 («Анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения») паспорта специальности 1.4.2 «Аналитическая химия».

Диссертация соответствует требованиям п. 9–14, 23, 24, 28 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Зубричева Дарья Владиславовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 Аналитическая химия.

Отзыв подготовил:

Доцент кафедры аналитической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, кандидат химических наук (специальность 02.00.02 – аналитическая химия)

 _____ (Светлана Валерьевна Смирнова)

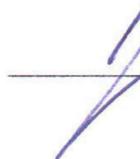
Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры аналитической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, протокол заседания № 13 от «10» марта 2026 г.

Заведующий кафедрой аналитической химии

Химического факультета

МГУ имени М.В. Ломоносова,

д.х.н., профессор РАН



_____ (Михаил Алексеевич Проскурнин)

Почтовый адрес: 119991 Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3, Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, каф. аналитической химии

Телефон: (495)939-54-64

Электронная почта: sv_v_smirnova@mail.ru

Секретарь заседания:

главный научный сотрудник кафедры аналитической химии

Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,

д.х.н., профессор РАН



_____ (Владимир Владимирович Апяри)

И.о. декана Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова,

д.х.н, профессор РАН



