

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА кандидата химических наук

Цыганковой Альфии Рафаэлевны 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 избранной темы диссертации

Золото, серебро и металлы платиновой группы используются в медицине, технике, наукоемком производстве и др. областях. Природные ресурсы этих металлов ограничены, а истощение современных запасов является серьезной проблемой. На сегодняшний день важной научной и технологической задачей является не только поиск и извлечения ресурсов на новых месторождениях, но и переработка вторичного сырья, содержащего малые, средние и высокие концентрации драгоценных металлов. Отдельная задача аналитической химии – это их селективное извлечение и последующие разделение. В настоящий момент все еще не решенной задачей является селективное извлечение рутения и осмия. В связи с этим изучение экстракционных свойств новых экстрагентов является актуальной задачей, в работа, представленная на соискание степени кандидата химических наук Дарьи Владиславовны «Новые полигетероатомные терпенсодержащие соединения как перспективные экстрагенты для извлечения благородных металлов» носит актуальный характер и является предложением на запрос промышленного производства по селективному извлечению и разделению драгоценных металлов.

Структура и содержание диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, основных результатов и выводов, списка литературы из 126 источников (в том числе 5 работ автора) и 6 приложений. Изложена на 157 странице машинописного текста, содержит 101 рисунок и 29 таблиц.

Изложение научной работы представляет логически обоснованную последовательность решения задач исследования и представления решений как научных результатов в виде научных положений и выводов, обладающую внутренним единством и аргументированностью, в большинстве своем, достаточной степенью детализации и визуализации излагаемого материала. Во введении автором обоснована актуальность темы исследования, степень разработанности проблемы, корректно сформулированы цель и задачи, определены объект и предмет исследования, информационная база, теоретическая

и практическая значимость выполненной работы, приведены основные научные результаты, сведения об апробации.

В первой главе «Литературный обзор» сосредоточены краткие данные о основных типах и механизмах экстракции; данные о исследовании селективной экстракции металлов Pd, Pt и Au; проанализированы литературные данные о применении квантовохимических расчетов для теоретического моделирования структуры и свойств комплексов актинидов, лантанидов, щелочных и металлов уранового ряда; приведены краткие данные о применении электрохимических и спектральных методах для определения драгоценных металлов. В конце главы приведено заключение и сформулирована постановка задачи.

Во второй главе «Экспериментальная часть» приведены основные реактивы, посуда и используемое оборудование. Приведены методики выполнения экспериментов, в том числе, проведения экстракционных экспериментов, модификации угольных сорбентов; измерений методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой; квантовохимических расчетов.

Третья глава «Исследование экстракционных свойств терпенсодержащих лигандов» освещает исследование в системе жидкость-жидкость. В главе приведены данные о выборе условий экстракции и устойчивости экстрагентов при повторной экстракции-реэкстракции. Довольно большой фрагмент главы занимает изучение механизма экстракции и состава экстрагируемого комплекса, здесь же приведены результаты квантовохимических расчётов.

Четвертая глава диссертации «Экстракция благородных металлов в системе жидкость-твёрдое» освещает результаты извлечения металлов интереса модифицированными сорбентами.

Пятая глава «Исследование селективности извлечения Pd из отработанных катализаторов» демонстрирует практическую значимость работы, в главе представлены результаты определения Pd из катализаторов на основе Al_2O_3 и C.

В заключении подводятся основные итоги диссертационного исследования. Выделены ключевые результаты в соответствии с поставленными задачами.

В строгой логической последовательности и взаимосвязанности представлены результаты исследования, обеспечивая ему внутреннее единство: приведен литературный обзор, выявлены области с недостатком научных знаний и актуальные вопросы в них, сформулированы цели и задачи исследований, последовательно проведены эксперименты, расширяющие область знаний о селективном извлечении благородных металлов терпенсодержащими экстрагентами, и затем, разработанные подходы применены на реальных объектах.

Таким образом, диссертационное исследование характеризуется внутренним единством, логической взаимосвязанностью научных положений и выводов, сформулированных в диссертации.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов, которые содержатся в диссертации, подтверждается внутренней непротиворечивостью результатов и логической целостностью работы, использованием значительного объема эмпирического материала, широкого представительства анализируемых научных публикаций и не вызывающих сомнения результатов исследований отечественных и зарубежных авторов. Всего по теме диссертации был проанализирован 121 источник.

Разработки соискателя базируются на основополагающих принципах системного подхода научных исследований, в работе корректно применялись общенаучные и специальные научные методы исследования, среди которых методы анализа (определения металлов), синтеза (модификация сорбентов), статистического анализа, квантовохимические методы, заслуживающие доверия, включая данные Росстата, министерств и ведомств, предприятий РФ.

Соискателем проведена положительная апробация результатов исследования. Основные результаты работы представлены на 6 российских и международных конференциях: XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2021); XI Всероссийской научной конференции и школа «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Новосибирск, 2021); Всероссийской молодежной научной школе-конференции «Актуальные проблемы органической химии» (Шерегеш, 2022); IV съезде аналитиков России (Москва, 2022); IV Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Ольгинка, 2023). XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2024» (Санкт-Петербург, 2024). Всего по теме исследования было опубликовано 11 публикаций, в том числе 5 статей в профильных научных журналах, рекомендованных ВАК и входящих в базы научного цитирования РИНЦ, Web of Science и Scopus.

Таким образом, можно сделать вывод, что научные положения и выводы, которые содержатся в диссертации Дарьи Владиславовны, являются в достаточной степени обоснованными и достоверными.

Дискуссионные положения и замечания по диссертации

При общей положительной оценке диссертационного исследования Зубричевой Д.В. следует отметить ряд дискуссионных вопросов и замечаний.

1. Известно, что матричный состав технологических растворов, полученных по классическим гидрометаллургическим схемам, может содержать большое количество никеля, меди, свинца, теллура, и др. металлов. При этом соотношение концентраций мешающих металлов и металлов интереса может различаться до 10^3 - 10^4 порядка величины. Чем обусловлен выбор состав смеси ионов металлов 3d-переходного ряда, благородных и щелочных элементов? Какой реально существующий объект моделирует смесь ионов Fe(III), Cr(III), Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Ru(III), Pd(II), Ir(III), Pt(IV), Au(III), Li(I), Na(I), K(I) с концентрацией каждого иона 1 мг/л?

2. Почему состав смесей при исследовании экстракционных свойств терпенсодержащих лигандов в системе жидкость-жидкость (Fe(III), Cr(III), Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Ru(III), Pd(II), Ir(III), Pt(IV), Au(III), Li(I), Na(I), K(I)) и жидкость-твердое (Cr(III), Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Ru(III), Pd(II), Ir(III), Pt(IV), Au(III), Li(I), Na(I), K(I)) различается? А изучение влияние концентрации лиганда **3** на степень извлечения Pd(II) из смеси с ионами металлов 3d-переходного ряда имел сокращенный состав (Cr(IV), Mn(II), Fe(III), Co(II), Cu(II), Zn(II))?

3. На стр. 85 Соискатель уточняет, что выбранные для одного представителей одного из классов терпенсодержащих лигандов, а именно лиганда **3**, условия, «возможно ... не являются оптимальными для всех исследованных соединений, однако важно было сравнить их свойства при одинаковых условиях экстрагирования». В связи с этим возникает вопрос – зачем сравнивать экстракционную способность разных классов лигандов в одних условиях, если они не оптимальны для каждого из этих классов? Не привело ли это намерение к потере важной информации о фундаментальных свойствах этих классов новых терпенсодержащих лигандов?

4. Соискателем установлено, что лиганды ряда бис-альфааминооксимов пригодны для повторного использования в процессах экстракции, а процентное извлечение этих ионов остается на том же уровне ($E(\text{Pd}) > 99\%$ для первого и второго цикла экстракции, $E(\text{Au}) = 71,7\%$ и $68,5\%$ для первого и второго цикла экстракции соответственно). Что можно сказать про устойчивость других трех классов терпенсодержащих лигандов и их возможности к повторному применению?

5. В целом соглашаясь с авторскими выбором твердых неполярных сорбентов, остается неясным вопрос почему присутствие металлов 3d-переходного ряда является причиной отказа от угольных сорбентов. Ранее в главе 3 показано, что использование

терпенсодержащих лигандов в системе жидкость-жидкость не приводит к их извлечению, а, следовательно, собственное содержание в сорбенте не должно оказать влияние на процесс экстракции металлов интереса. Почему альтернативой к сорбентам «Сибунит» и «Полисорб-4» не может выступать «уголь Аптечный», содержание гетероатомов в котором ниже предела обнаружения?

6. Автором показано, что применение α -пиненовых производных дипинодиазафлуоренов позволяет извлекать до 19% Ru, тогда как другие классы лигандов не извлекают этот металл. Существует ли возможность увеличения процента извлечения дорогостоящего и трудного в обогащении Ru этим классом лигандов? Что обуславливает принципиальную возможность извлечения Ru α -пиненовыми производными дипинодиазафлуоренов?

7. Чем обусловлен разброс погрешности определения Au с использованием углеродных сорбентов с импрегнированным лигандом 4 (например, на стр. 114, рис. 62 и других рисунках)? Величина доверительного интервала меняется от десятых долей до десятков единиц величины E%. То же самое касается Pd – от единиц до десятков единиц при общем высоком проценте извлечения E%?

8. В целом соглашаясь с авторскими выбором объектов анализа – отработанных катализаторов, остается неясным вопрос почему не была использована возможность демонстрации селективности терпенсодержащих лигандов 2 и 4? Оба катализатора содержали только Pd, такой выбор объекта подтверждает правильность определения Pd в сложной матрице, но не реализует полный потенциал новых лигандов.

Вышеуказанные отмеченные замечания и дискуссионные вопросы не снижают научной ценности проведенного исследования и общую положительную оценку работы.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным

Положением о присуждении ученых степеней

Изучение диссертации и опубликованных автором работ позволяет сделать вывод о том, что исследование проведено соискателем самостоятельно, диссертация написана лично автором, на высоком научном и профессиональном уровне, с использованием современных методов научных исследований и цифровых технологий, обладает внутренним единством и содержит новые научные результаты, выдвигаемые на публичную защиту, является законченным научным трудом, имеющим теоретическое и практическое значение. Опубликованные работы в достаточной степени отражают содержание и основные результаты, полученные автором диссертации.

Представленная диссертация полностью соответствует пунктам 9-11, 13, 14 паспорта специальности ВАК и отвечает требованиям «Положения о присуждении ученых степеней»

(утверждено Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 в редакции от 25 января 2024 г), предъявляемых к кандидатским диссертациям, а её автор Зубричева Дарья Владиславовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 Аналитическая химия.

Согласна на включение моих персональных данных в аттестационное дело соискателя Д. В. Зубричевой и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент
с.н.с. ИНХ СО РАН
кандидат химических наук



Альфия Рафаэлевна Цыганкова

Место работы: ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Адрес места работы: 630090 Новосибирск, Пр. Ак. Лаврентьева, 3

Телефон: +79130037744

e-mail: alphiya@yandex.ru



| | | |
|----------------------------------|-----------|---------|
| письмо | Цыганкова | А.Р. |
| от | | Б.С.О. |
| заместитель секретаря ИНХ СО РАН | | |
| 13 | 03 | 2026 г. |