

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Зубричевой Дарьи Владиславовны

«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 диссертации

Широкое использование благородных металлов (золота, серебра и металлов платиновой группы) в различных областях науки и техники обусловлено их уникальными физико-химическими свойствами, в том числе и высокой каталитической способностью. Основными источниками благородных металлов являются различные сульфидные руды, а для металлов платиновой группы – сульфидные медно-никелевые руды и продукты их технологического передела. В последнее время в переработку вовлекается широкий перечень вторичных продуктов, содержащих благородные металлы. Гидрохимический способ переработки техногенного и природного сырья основан на переводе всех металлов, в том числе и благородных, в раствор. Для выделения высоких содержаний благородных металлов из технологических растворов и их отделения от преобладающих количеств цветных и других сопутствующих металлов используются осадительные методы, основанные на селективном осаждении индивидуальных благородных металлов в виде различных солей. В результате деятельности аффинажного производства образуется значительное количество разнообразных жидких отходов, содержащих макроколичества цветных металлов и микроколичества благородных металлов. Для выделения микроколичеств благородных металлов из растворов, в том числе и с целью их определения, широко используются экстракционные методы, основанные на распределении химических соединений между двумя несмешивающимися жидкостями. Возможность экстракционного концентрирования благородных металлов и их отделения от сопутствующих компонентов, в первую очередь, определяется свойствами используемого экстрагента, способного к селективному взаимодействию с извлекаемым ионом металла. Поэтому поиск новых высокоэффективных и селективных экстрагентов для благородных металлов не останавливается и до настоящего времени является актуальной задачей.

В этой связи диссертационная работа Зубричевой Д.В., посвященная исследованию экстракционной способности новых органических полигетероатомных терпенсодержащих соединений по отношению к благородным металлам, является *актуальной*.

Объем и структура диссертации

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН). Диссертационная работа изложена на 157 страницах машинописного текста, содержит 101 рисунок и 29 таблиц, состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы из 126 источников и 6 приложений.

Первая глава диссертации является литературным обзором, состоящим из четырех разделов. В первом разделе приведены краткие сведения об экстракции как методе разделения и концентрирования элементов и его классификации в зависимости от типа экстрагента, экстрагируемого соединения и способе его осуществления. Второй раздел преимущественно посвящен описанию некоторых азот-, кислород- и серосодержащих экстрагентов, используемых для экстракционного концентрирования ионов палладия и золота, достигаемых сорбционных характеристиках, селективности и возможно реэкстракции данных благородных металлов.

В третьем разделе приведены основные подходы к квантово-химическим расчетам, используемым для описания экстракционных свойств различных экстрагентов. В четвертом разделе литературного обзора приведены основные молекулярно-спектрометрические (спектрофотометрия) и атомно-спектрометрические (атомная абсорбция с электротермической атомизацией, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной или с микроволновой плазмой) методы определения благородных металлов. Также рассмотрены методы масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, рентгенофлуоресцентной спектрометрии полного отражения и ряда электрохимических методов определения благородных металлов в различных природных и промышленных объектах, в том числе и с их предварительным экстракционным концентрированием.

Литературный обзор создает благоприятное впечатление четкостью и последовательностью изложения самой необходимой информации. Соискателем проведен анализ используемых экстрагентов и достигаемых характеристик экстракционного извлечения ряда ионов благородных металлов с их использованием. Одним из положительных качеств литературного обзора можно отметить проведенную систематизацию требований, предъявляемым к экстрагентам для ионов палладия и золота с точки зрения их селективности, эффективности, гидрофобности, безопасности и доступности, и их приведение в литературном обзоре в виде таблицы. Вторая таблица, в которой приведены сведения по реэкстракции благородных металлов, завершает комплексность подхода по использованию экстракционного концентрирования ионов благородных металлов, в том числе для их последующего определения.

Во второй главе (экспериментальная часть) приведены структурные формулы и характеристики терпенсодержащих органических соединений, используемых в работе в качестве экстрагентов, а также реактивы, оборудование и приборы, методики приготовления растворов ионов металлов и проведения экспериментов по экстракции и реэкстракции, в том числе твердофазной экстракции. Приведены методики измерений содержания ионов металлов «до» и «после» экстракции методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой (МП-АЭС) на приборе фирмы Agilent Technologies, модель 4100, исследования комплексов в органических растворах методом масс-спектрометрии высокого разрешения на спектрометре Bruker MicroTOF-Q с ионизацией органических соединений электрораспылением, а также процедура выполнения квантово-химических расчетов. Приведена методика получения твердого экстрагента (ТВЭКСа) нанесением на поверхность углеродных матриц (активированный уголь, угли марки АГ-3 и Сибунит1562) и сополимера стирола и дивинилбензола Полисорб-4 (П-4) экстрагента 4 из серии бис- α -аминооксимов и его использования для концентрирования палладия(II) с целью его последующего определения методом МП-АЭС.

Третья глава посвящена исследованию экстракционных свойств терпенсодержащих соединений. Однако, данные по поиску оптимальных условий экстракционного концентрирования ионов палладия приведены только для бис-альфа-аминооксима структуры 3. Приведены данные по исследованию селективности экстракционного концентрирования благородных металлов, преимущественно палладия(II) и золота(III), всеми четырьмя типами исследованных терпенсодержащих экстрагентов. Приведены метрологические характеристики методик определения металлов в водных растворах до и после экстракции. Рассмотрено влияние концентрации палладия(II), концентрации экстрагента, природы разбавителя, кислотности среды, времени контакта и соотношения фаз, наличия сопутствующих ионов металлов на степень его извлечения экстрагентом 3. Рассмотрено влияние природы используемого экстрагента на степень извлечения палладия(II) и золота(III) из водных растворов, приведены данные по определению стехиометрии экстрагирующихся соединений и термодинамические параметры процесса экстракции благородных металлов из смеси, содержащей также ионы щелочных и 3d-металлов экстрагентами четырех различных классов.

В четвертой главе приведены результаты исследования твердофазной экстракции благородных металлов на твердых матрицах, импрегнированных экстрагентом 4, в зависимости от типа твердого носителя, концентрации лиганда и времени твердофазной экстракции. Показано, что основные закономерности, наблюдаемые для жидкостной экстракции, сохраняются и для

твердофазной экстракции. Максимальная степень извлечения Pd(II) и Au(III) (> 99 %) достигается при времени контакта фаз 30 мин с использованием сорбентов Полисорб-4 и Сибунит-1562, импрегнированных экстрагентом 4.

Пятая глава посвящена разработке методики экстракционного извлечения палладия из Pd-содержащих катализаторов на основе γ -Al₂O₃ и углерода с использованием терпенсодержащих экстрагентов с целью его последующего определения и возможного выделения с целью возврата в производство.

Научная новизна и достоверность полученных результатов

Основной научной новизной предлагаемого исследования является то, что впервые в качестве экстрагентов для концентрирования ионов благородных металлов, их отделения от преобладающих количеств сопутствующих компонентов и внутригруппового разделения благородных металлов с близкими химическими свойствами предложены полигетероатомные терпенсодержащие соединения четырех классов: бис(альфа-аминоксимы), аза-окса-терпеновые макроциклы, тетраеновые макроциклы и дипинодиазафлуорены. Показано, что данные соединения обладают наиболее высокой селективностью по отношению к ионам палладия и золота. Высокая селективность экстракционного концентрирования данными реагентами ионов благородных металлов подтверждена квантово-химическими расчетами.

Данные реагенты впервые были использованы для получения твердых экстрагентов (ТВЭКСов) их нанесением на поверхность неполярных материалов, которые эффективно использованы для извлечения ионов палладия из водных растворов после вскрытия катализаторов на основе оксида алюминия или углерода.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Эксперимент выполнен на достаточно высоком уровне. Примененные приборы, реактивы высокой степени чистоты, методы исследования адекватны намеченной цели и задачам. Элементный анализ проводился с использованием современных методов анализа и современного аналитического оборудования, прошедшего метрологическую поверку. Для оценки правильности получаемых результатов использованы стандартные подходы: анализ модельных растворов, метод «введено-найдено», анализ стандартных образцов состава. Объем проведенных исследований соответствует поставленным целям и достаточен для обоснования выносимых на защиту положений.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в применении квантово-химических расчетов, учитывающих пространственное строение экстрагентов,

их протонированных форм и их комплексов с ионами металлов, влияние растворителя для объяснения экспериментальных данных по экстракции ионов палладия и золота, а также для возможного прогнозирования экстракционных свойств предлагаемых экстрагентов.

Практическая значимость работы, кроме методик концентрирования и определения палладия в реальных объектах, заключается в том, что полученные экспериментальные данные по извлечению ионов палладия и золота, а также других платиновых металлов и сопутствующих компонентов растворов, могут использоваться для выработки рекомендаций по применению данных экстрагентов для концентрирования ионов металлов из водных растворов в варианте «жидкость-жидкость» и в варианте «жидкость-твердое», в том числе для целей их последующего определения.

В качестве практической значимости следует отметить использование полученных твердых экстрагентов для твердофазного концентрирования (сорбции) ионов палладия из растворов после разложения катализаторов доокисления на основе оксида алюминия или углерода, что подтверждает эффективность полученных сорбентов и их устойчивость в растворах.

Обоснованность положений, выносимых на защиту, и выводов по работе

Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, имеют научную новизну, обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы по работе соответствуют содержанию диссертации, базируются на большом экспериментальном материале и не противоречат имеющимся литературным данным.

Значение результатов диссертации для науки и производства

Полученные в диссертационной работе Зубричевой Д. В. результаты имеют важное теоретическое и практическое значение при разработке способов экстракционного концентрирования ионов благородных металлов, их отделения от сопутствующих ионов цветных и других металлов, а также внутригруппового разделения благородных металлов с близкими химическими свойствами. Несомненный научный и практический интерес представляет возможность экстракционного разделения Pd(II) и Pt(IV), Pd(II) и Au(III), как элементов с близкими химическими свойствами, с использованием предлагаемых терпенсодержащих экстрагентов. Предложенный подход к получению сорбентов – твердых экстрагентов (ТВЭКСов) пропиткой твердых углеродных и полимерных матриц органическим соединением, зарекомендовавшим себя эффективным экстрагентом, позволяет создавать селективные сорбенты для концентрирования благородных металлов.

Научные и прикладные результаты диссертации могут быть рекомендованы для использования в аналитических лабораториях аффинажных предприятий, а также на других предприятиях, занимающихся переработкой платиносодержащего сырья.

Результаты исследования представляют несомненный интерес для специалистов научно-исследовательских организаций и высших учебных заведений, занимающихся синтезом перспективных экстрагентов и исследованием процессов экстракционного концентрирования ионов благородных металлов, а также разработкой методик спектрометрического определения благородных металлов после их экстракционного или сорбционного концентрирования.

По материалам диссертации опубликовано 5 статей, 3 из которых – в зарубежных, 2 – в российских научных журналах, рекомендованных ВАК и входящих в базы научного цитирования РИНЦ, Web of Science и Scopus. Результаты работы, судя по приведенным в автореферате сведениям, доложены на конференциях различного уровня и опубликованы в 4 тезисах докладов.

Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям; работа логично изложена и аккуратно оформлена. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы.

Несмотря на то, что в работе приведен большой объем экспериментальных и теоретических данных и их обстоятельная интерпретация, по материалу диссертации следует сделать ряд замечаний, как общего плана, так и частного характера.

Замечания общего плана:

1. Во введении в обосновании «...необходимости применения веществ, способных к селективному комплексообразованию...», «...для извлечения благородных и платиновых металлов...» автор приводит ссылки [8-14]. Однако, большинство из этих ссылок, по крайней мере, ссылки [10-14] относятся к концентрированию ионов редкоземельных и других металлов, но не благородных.
2. В цели работы написано, что исследовали экстракционную способность терпенсодержащих соединений по отношению к ионам благородных металлов Pd(II), Au(III), Ir(III), Ru(III), Pt(IV), но не обосновано, почему в данных степенях окисления. В процессе переработки платиносодержащего сырья, в том числе, при его пробоподготовке для химического анализа жидкофазным окислительным разложением благородные металлы находятся

в виде Pd(II), Au(III), Ir(IV), Ru(IV) и Pt(IV) и только в восстановительной среде - в виде Pd(II), Ir(III), Ru(III) и Pt(II).

3. В формулировках «...результатов по извлечению Pd и Au», «...извлечение Pd по сравнению с Au» необходимо указывать степень окисления, поскольку извлекаются ионы металлов, а символы Pd и Au используют для обозначения их в элементном состоянии.
4. Раздел 3.1. «Использование атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой для анализа водных растворов до и после экстракции» из главы 3 «Исследование экстракционных свойств терпенсодержащих лигандов» органично смотрелся бы в главе 2 в разделе 2.3.4. «Определение содержания металлов на атомно-эмиссионном спектрометре с микроволновой плазмой».

Замечания частного характера

5. В работе исследовано четыре различных класса терпенсодержащих соединений, однако определение оптимальных условий экстракционного концентрирования палладия(II) проведено только для соединения **3** ряда бис(альфа-аминооксимов). Полученные зависимости никак не объясняются. Например, из зависимости степени извлечения от pH водного раствора (рис. 44. стр. 84) автор только постулирует, что «... количественное извлечение (> 99%) ионов палладия наблюдается при pH ~ 1,0...», но не рассматривает влияние на степень извлечения палладия(II) константы протонизации реагента и формы нахождения палладия(II) в водных растворах при данных значениях pH.
6. В подрисуночных подписях отсутствуют данные, необходимые для понимания приведенных зависимостей. Например, на рис. 42 (стр. 83) отсутствуют данные по концентрации соединения **3**, соотношению фаз, pH раствора, времени перемешивания (встряхивания); на рис. 43 (стр. 83) отсутствуют данные по соотношению фаз, pH раствора, времени встряхивания; на рис. 44 (стр. 84) отсутствуют данные по концентрации соединения **3**, соотношению фаз, pH раствора, времени встряхивания.
7. Наблюдается несоответствие между результатами, приведенными в разных разделах диссертации. Так, на рис. 50 (стр. 93) приведена диаграмма степени извлечения палладия(II) пятью соединениями ряда бис-альфа-аминооксимов, на котором степень извлечения палладия соединением **3** составляет 89,1%, хотя на всех предыдущих рисунках (при поиске оптимальных условий) достигнута его степень извлечения > 99%. На рисунке 46 (стр. 87) приведены результаты экстракции палладия(II) из смесей ионов металлов и также приведена степень извлечения палладия(II) > 99%. Поскольку подрисуночные подписи не содержат все необходимые

данные, то не ясна причина таких различий в степени извлечения палладия(II) одним и тем же реагентом в оптимальных условиях сорбции.

8. Почему оптимальные условия находили для соединения **3**, а для определения возможного количества циклов «экстракция – реэкстракция» использовали соединение **4** альфа-аминооксимного ряда? Если соединение **4** более устойчиво в кислой среде, то и оптимальные условия экстракции палладия(II) необходимо было определять для соединения **4**. Из предложения, приведенного на стр. 88 диссертации «...выполнена экстракция раствора смеси ионов металлов ... в подобранных ранее условиях (первый цикл экстракции). Затем терпеновый лиганд **4** был возвращен из его протонированной формы, находящейся в водной фазе, в органическую фазу в исходном непротонированном виде Далее лиганд **4** был снова применен для экстракции новой порции раствора ионов металлов ...» следует, что соединение **4** в значительных количествах переходит в водную фазу в процессе экстракции. А как ведут себя в процессе экстракции другие соединения этого ряда бис(альфа-аминооксимов), например соединение **3**? А как ведут себя другие исследованные терпенсодержащие соединения? Об этом в диссертации нет данных. Оперирование термодинамическими параметрами не проясняет данный вопрос, поскольку для любых равновесий, в том числе приводимых в диссертации, например на стр. 94, должны быть приведены, как минимум, константы равновесия. А для протонирования терпенсодержащих соединений - константы протонизации, или константы ионизации или что-то подобное, на основании которых можно было бы сделать вывод о формах существования терпенсодержащих соединений в водных растворах с различной кислотностью в условиях экстракции, в том числе и при оптимальном значении рН 1,2.
9. В названии раздела 3.7 в названии подраздела 3.7.1 присутствует фраза «...комплексы с PdCl₂ и AuCl₂». В тексте на стр. 97 есть фраза «...комплексы лигандов **3** и **4** с двумя молекулами AuCl₂». Как подтверждено существование именно данных молекул PdCl₂ и AuCl₂ в условиях экстракции, и в какой степени окисления находится золото в молекуле AuCl₂?
10. Оптимальное значение рН водного раствора определено только для экстракции палладия(II) соединением **3**. Однако, несмотря на различные по природе донорные атомы и их количество во всех терпенсодержащих соединениях, автор использует их для экстракции из растворов с рН 1,2. На чем основывался выбор данного значения рН?
11. Без какого либо объяснения остались уникальные результаты по экстракции Pd(II), Au(III) и Pt(IV) экстрагентами, содержащими тетраеновый

макроцикл. Почему соединения 13, 14 и 15, имеющие практически идентичное строение центрального тетраенового цикла, обладают столь разными экстракционными свойствами? Наличие в данных соединениях «концевых» терпеновых групп, не имеющих донорных атомов, способных к координации с ионами благородных металлов, не может оказывать столь значительного влияния на свойства массивного полигетероатомного тетраенового макроцикла и, соответственно, на образование координационных соединений с ионами благородных металлов и их экстракцию.

12. При исследовании мешающего влияния сопутствующих элементов автор не рассматривает алюминий, а разработанная методика как раз нацелена на определение палладия в катализаторе на основе оксида алюминия. Кроме того, максимальное соотношение «палладий : сопутствующий металл», которое исследовал автор, равно 1:25, а в катализаторе соотношение Pd : Al значительно больше.
13. Что автор подразумевает под обозначениями $\Delta\Delta G$, $\Delta\Delta H$ и $\Delta\Delta S$?

Сделанные замечания не являются принципиальными, поскольку носят дискуссионный характер и не снижают общей положительной оценки диссертации. В работе представлен достаточный объем экспериментальных и теоретических данных, грамотная интерпретация которых подтверждает обоснованность выводов и свидетельствует о высоком научном уровне представленной к защите работы.

Диссертационная работа Зубричевой Д.В. «Новые полигетероатомные терпенсодержащие соединения как перспективные экстрагенты для извлечения благородных металлов», представляет законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи жидкофазного и твердофазного экстракционного концентрирования ионов благородных металлов с использованием в качестве экстрагентов новых полигетероатомных терпенсодержащих соединений четырех различных классов: альфа-аминооксимов, аза-альфа-терпеновых макроциклов, тетраеновых макроциклов и дипинодидазофлуоренов.

По объему, актуальности, уровню научных и практических результатов представленная диссертационная работа «Новые полигетероатомные терпенсодержащие соединения как перспективные экстрагенты для извлечения благородных металлов» соответствует паспорту специальности 1.4.2. Аналитическая химия, а именно, п. 2 «Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.), п. 4 «Методическое обеспечение химического

анализа», п. 8 «Методы маскирования, разделения и концентрирования», а также требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в редакции от 25.01.2024 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Зубричева Дарья Владиславовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

доктор химических наук
по специальности
02.00.02 – Аналитическая химия,
профессор по специальности
«Аналитическая химия»,
ведущий научный сотрудник
научной лаборатории №2
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный
университет»

Лосев Владимир Николаевич

13.03.2026 г.

660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», тел. раб. +7(391)206-20-10, тел. моб. +7-913-537-77-29, E-mail: losevvn@gmail.com.

Я, Лосев Владимир Николаевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Лосева В.Н.
Ученый секретарь
Ученого совета СФУ

13.03.2026 г.



И.Ю. Макаρχук