

В диссертационный совет Д 005.020.01 при
Институте химии ДВО РАН

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук, профессора Кильдеевой Наталии Рустемовны
заведующей кафедрой физической и коллоидной химии ФГБОУ ВПО
«Московский государственный университет дизайна и технологии»

117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр.1.

+7(495)955-33-05 nkildeeva@yandex.ru

о диссертационной работе Азаровой Юлии Александровны **«Сорбционные свойства новых материалов на основе тиокарбамоильных, пиридилэтилированных и имидазолметилированных производных хитозана»**, представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Установление закономерностей формирования активных центров на межфазных поверхностях химическими и физическими методами и термодинамических характеристик процессов адсорбции на поверхности полимерных материалов входит в число важнейших задач, решаемых в рамках научной специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Диссертационная работа Ю.А.Азаровой является оригинальным исследованием, направленным на установление механизма сорбции ионов благородных металлов азот- и серу-содержащими производными хитозана и возможности использования таких производных для целей аналитического концентрирования. Объектами исследования в диссертационной работе являются производные полисахарида хитозана, перспективы использования которого зачастую определяются его биосовместимостью и биodeградальностью. Однако этот биополимер к тому же содержит реакционно-способные и способные к протонированию аминогруппы и благодаря этому на его основе могут быть

получены хемосорбенты, содержащие различные типы функциональных групп и способные выделять из растворов широкий круг практически важных элементов и соединений. Кроме того их можно использовать в процессах детоксикации водных сред и в экологическом мониторинге. Создание новых полимерных сорбентов с заданными свойствами является важной междисциплинарной задачей, решение которой возможно только на основе систематических исследований закономерностей химических процессов, лежащих в основе их получения, и механизмов, определяющих особенности процессов сорбции-десорбции на их поверхности. В этой связи актуальность диссертационной работы Азаровой Ю.А. «Сорбционные свойства новых материалов на основе тиокарбамоильных, пиридилэтилированных и имидазолилметилованных производных хитозана», ее практическая направленность и научная значимость проблем, рассматриваемых в диссертации, не вызывает сомнений. Об актуальности и научном уровне работы свидетельствует и ее поддержка грантами РНФ, РФФИ грантами Интеграционной программы УрО РАН и ДВО РАН.

Диссертация построена по классической схеме и состоит из введения литературного обзора, методической (экспериментальной) части, трех глав, содержащих описание полученных результатов и их обсуждение, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 129 страницах машинописного текста, содержит значительный иллюстрационный материал, список литературы из 255 наименований источников, преимущественно англоязычных.

Работа предваряется развернутым обзором научной литературы, в котором приведен сравнительный анализ различных методов синтеза азот- и серу-содержащих производных хитозана, описаны их сорбционные свойства, особое внимание уделено процессам аналитического концентрирования солей металлов.

В главе 2 «Экспериментальная часть» описаны условия синтеза производных хитозана и их модификации сшивающими реагентами, представлены спектры ЯМР ^1H и ^{13}C и данные элементного анализа, на основании которых определена структура и степень замещения производных, приведены методики проведения сорбционных экспериментов, описаны использованные в работе физико-химические методы исследований (рентгеновская фотоэлектронная

спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, ИК-Фурье спектроскопия, элементный анализ, атомно-абсорбционная спектроскопия).

Основные результаты работы изложены в трех главах (3,4,5). В главе 3 было проведено исследование кинетических и термодинамических закономерностей процесса сорбции ионов благородных металлов сорбентами, полученными химическим сшиванием производных хитозана, содержащих атомы азота и серы, выступающие в роли дополнительных электронодонорных и координационных центров: тиокарбамоильными производными хитозана и азот-содержащими гетероциклическими производными (N-2-(2-пиридил)этилхитозан), N-2-(4-пиридил)этилхитозан, N-(4(5)-имидазолил)метилхитозан с разной степенью замещения.

Следует отметить продуманный выбор реагентов, позволяющий создавать на поверхности хитозановой матрицы либо дополнительные электронодонорные, либо координационные центры. Установлено, что различие в механизмах сорбции азот-содержащих гетероциклических производных и тиокарбамоилхитозанов (на последних сорбция ионов благородных металлов происходит преимущественно за счет образования хелатов) приводит к тому, что серусодержащие производные хитозана демонстрируют высокую селективность в 1М растворах HCl. В случае гетероциклических производных возможность селективного извлечения ионов Au(III), Pt(IV) и Pd(II) при pH<2 обеспечивается даже при значительном фоновом содержании ионов Fe(III) и других переходных металлов, по отношению к которым сорбционная способность оказалась крайне низкой.

Влияние структурной изомерия заместителя на структуру и сорбционные свойства азот-содержащих гетероциклических производных хитозана было исследовано на примере производных, полученных путем взаимодействия с региоизомерами 2- и 4-винилпиридином. Показано, что, более высокая сорбционная емкость 2-(2-пиридил)этилхитозана является результатом его способности образовывать шестичленные хелатные циклы с ионами металлов и низкой степени сшивки по сравнению с 2-(4-пиридил)этилхитозаном.

Полученные корреляции между типом функционального заместителя и сорбционной емкостью исследованных производных в значительной степени определили научную новизну диссертационной работы.

Четвертая глава посвящена изучению особенностей механизмов сорбции ионов Au(III), Pt(IV) и Pd(II) на исследуемых производных хитозана. Показано, что ионный обмен является лишь одним из возможных механизмов сорбции ионов благородных металлов на хитозане и его азот-содержащих гетероциклических производных. Значительный вклад в сорбцию ионов Pt(IV) и Pd(II) вносит хелатирование с участием атомов азота гетероциклов, а в сорбцию ионов золота процесс его восстановления. В этой части работы диссертантом было выполнено оригинальное исследование роли окислительно-восстановительных реакций в механизмах сорбции ионов благородных металлов и установлено, что ионы Pd(II), сорбируются на хитозане и всех исследованных производных без изменения степени окисления в результате ионного-обмена и хелатирования, а в процессе сорбции ионов Au(III) и Pt(IV) происходит восстановление металлов до Au(0) и Pt(II), при этом соотношение форм Au(0)/Au(III) и Pt(II)/Pt(IV) зависит от типа заместителя в хитозане.

Пятая глава содержит исследования эффективности применения хитозана, его тиокарбамоильных и азот-содержащих гетероциклических производных для концентрирования ионов благородных металлов перед атомно-абсорбционным определением. Установлена эффективность группового концентрирования и элюирования ионов Au(III), Pd(II) и Pt(IV) из растворов с высоким фоновым содержанием ионов Fe(III) с использованием N-(2-(4-пиридил)этил)хитозана и N-(4(5)-имидазоллил)метилхитозана.

Основные положения диссертационной работы, в которых заключается научная новизна полученных результатов:

- установлена взаимосвязь между химическим строением азот-содержащих гетероциклических и тиокарбамоильных производных хитозана (типом функционального заместителя и степенью замещения) типом сшивающего агента, используемого для получения сорбента и сорбционной емкостью полученного материала, в том числе впервые установлено влияние структурной изомерии заместителя на сорбционные характеристики пиридилэтилированных производных хитозана;

-установлено влияние региоизомерии N-(пиридил)этил)хитозана на его реакционную способность в реакции эпихлоргидрином и равновесное набухание в водной среде;

- выявлены особенности механизма сорбции ионов Pd(II) Au(III) и Pt(IV) хитозаном и его пиридилэтилированными и имидазолилметиленовыми производными; показано, что причиной снижения эффективности элюирования ионов золота и платины из фазы сорбента является частичное или полное восстановление ионов металлов до Au(0) и Pt(II) в процессе сорбции;

Практическая значимость работы. Установленные корреляции между структурой функционального заместителя, степенью замещения и сорбционной емкостью производных хитозана позволяют проводить обоснованный выбор производных для извлечения из растворов ионов благородных и переходных металлов, а кроме того, для использования в качестве носителей катализаторов-металлических наночастиц. N-(4(5)-имидазолил)метилхитозан, сшитый диглицидиловым эфиром диэтиленгликоля, обеспечивает эффективное концентрирование ионов Au(III), Pt(IV) и Pd(II) из растворов с высоким фоновым содержанием ионов Fe(III) и солей щелочных металлов, а предел обнаружения методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии при коэффициенте концентрирования 50 составил всего 0.0026 мкг/мл для золота, 0.0015 мкг/мл для палладия, 0.0196 мкг/мл для платины.

Достоверность полученных автором результатов и выводов по ним определяется использованием широкого спектра надежных физико-химических методов исследования, большого количества сорбционных экспериментов, полученных согласующиеся данные комплементарных методов, а также согласованием отдельных результатов с описанными в литературе и эталонными образцами.

Полученные результаты иллюстрированы схемами и рисунками, которые дают представление о ходе выполнения экспериментов и анализа полученных результатов, а также отражают высокий методический уровень работы.

Выводы, сделанные автором убедительны и не вызывают сомнений.

Автореферат диссертации полностью отражает содержание работы и позволяет ознакомиться с логикой исследования и выводами автора. Основные

материалы диссертации опубликованы в шести статьях в изданиях, рекомендованных ВАК. Всего по теме диссертации опубликовано 19 печатных работ, в том числе, глава в коллективной монографии.

По материалам диссертации можно сделать следующие замечания:

1. В качестве объектов исследования в диссертации и автореферате (цель работы, научная новизна, практическая значимость) указываются тиокарбамоильные, пиридилэтилированные и имидазолметилированные производные хитозана, полученные методом «синтез в геле», однако в качестве сорбентов использованы сшитые производные хитозана. На этом следовало акцентировать внимание, особенно в автореферате. В то же время не ясно, какие особенности в строении или свойствах синтезированных производных привнес «синтез в геле» по сравнению, например, с реакциями в растворе. Наверное, было бы достаточно ссылки в автореферате и диссертации на использование авторского метода, разработанного А.В.Пестовым.
2. В диссертации автор приводит методику расчета степени сшивки эпихлоргидрином по данным элементного анализа. Эта методика позволяет определить лишь содержание сшивающего реагента в сорбенте (степень модификации), а не число сшивок. Степень сшивки вообще определить крайне сложно, поэтому этим термином следует пользоваться с большой осторожностью.
3. Влияние природы сшивающего реагента на сорбционные свойства имидазолметилированных производных хитозана было изучено с использованием эпихлоргидрина и диглицидиловых эфиров этиленгликоля и диэтиленгликоля. При этом содержание диглицидиловых эфиров в полимерной матрице не исследовалось. Поэтому различия в степени набухания полученных сорбентов могут быть обусловлены разной степенью модификации аминогрупп, а не строением сшивающего реагента, тем более что образование коротких сшивок приводит к повышению жесткости полимерной матрицы, а диссертант наблюдал обратную картину.

Следует подчеркнуть, что эти замечания не снижают общего хорошего впечатления, сложившегося после ознакомления с работой. В целом считаю, что рецензируемая диссертация представляет собой актуальное исследование, выполненное на высоком научном уровне и имеющее практическое значение.

Заключение

Диссертационная работа Азаровой Юлии Александровны на тему «Сорбционные свойства новых материалов на основе тиокарбамоильных, пиридилэтилированных и имидазолметилированных производных хитозана», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является законченной квалификационной научно-исследовательской работой, в которой решена важная научная задача обоснования механизмов гетерогенных процессов на поверхности функционально-активных полимеров, имеющая существенное значение для физической химии.

Диссертационная работа Ю.А. Азаровой полностью соответствует паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия в части формулы специальности и области исследования (пп. 2, 3, 10).

По актуальности темы, новизне, теоретической и практической значимости полученных результатов диссертационная работа Ю.А. Азаровой полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, изложенным в п.9 Положения о присуждении ученых степеней, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Заведующая кафедрой физической и коллоидной химии ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет дизайна и технологии»
доктор химических наук профессор



Н.Р.Кильдеева

Подпись Н.Р. Кильдеевой заверяю
Ученый секретарь МГУДТ
Парахин В.А.

