

О Т З Ы В

официального оппонента о диссертационной работе

Азаровой Юлии Александровны

"Сорбционные свойства новых материалов на основе тиокарбамоильных, пиридилэтилированных и имидазолилметилированных производных хитозана",

представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия (химические науки)

Актуальность темы диссертационной работы

Современные исследования в области природных полимеров направленного действия, в частности, на основе хитозана и их производных представляют собой перспективное направление в области создания функциональных материалов. Ю.А. Азаровой для получения производных хитозана с заданными свойствами выбран подход получения функционально-обогащенных производных. Актуальность исследования Ю.А. Азаровой связана с необходимостью поиска эффективных материалов для сорбции и концентрирования ионов токсичных или ценных металлов, что особенно важно в тех случаях, когда концентрация металла в жидких средах находится в следовых количествах. Автором работы выбор сырья для получения целевых продуктов обосновывается уникальными свойствами хитозана, такими как нетоксичность, биосовместимость и высокие комплексообразующие свойства, что позволяет рассматривать хитозан как источник для производства целого ряда функциональных и гибридных материалов, которые могут обладать конкурентоспособностью на рынке «зеленых» целевых химикатов (хелатирующие агенты, высокоселективные сорбенты, эффективные носители катализаторов, стабилизаторов наночастиц металлов и др.).

Необходимым условием успешного решения проблемы является выбор наиболее подходящих производных для получения материалов с воспроизводимыми структурными параметрами и комплексом требуемых свойств. В связи с этим работа Ю.А. Азаровой, посвященная систематическим исследованиям сорбционных свойств азот- и серу-содержащих производных хитозана, имеет высокую актуальность.

Указанные проблемы определили постановку цели и задач настоящей работы. Цель работы – исследование сорбционных свойств тиокарбамоильных, пиридилэтилированных и имидазолилметилированных производных хитозана, полученных методом «синтез в геле»; установлении механизма сорбции ионов благородных металлов производными различной структуры; а также в оценке применимости таких производных для аналитического концентрирования ионов благородных металлов

соответствует приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники РФ и перечню критических технологий РФ. В основе технического решения сформулированных автором задач - получения функционально-обогащенных производных хитозана с заданными свойствами - лежат аргументы технологического (высокая сорбционная емкость, полнота удаления металлов, отсутствие токсических продуктов) и экономического (низкая стоимость технологий) плана.

Основное содержание работы

Диссертация изложена на 129 страницах, содержит 25 рисунков, 11 схем и 18 таблиц. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы из 158 наименований.

В первой главе обзор литературы содержит достаточно полный анализ современных подходов к синтезу азот- и серу-содержащих производных хитозана, обсуждены их сорбционные свойства по отношению к ионам различных металлов; а также обобщены сведения об использовании хитозана и его производных для аналитического концентрирования ионов металлов. Хорошее структурирование литературного обзора дает детальное представление о текущем состоянии проблемы, из которого становятся ясны цели и задачи исследования.

Автор указывает на значительный, но пока недостаточно систематически изученный потенциал, который представляет природный комплексон - хитозан и его производные, проявляющий высокую аффинность к ионам металлов. Повышение сорбционной емкости, а также улучшение скорости извлечения металлов автор достигает путем регулирования структуры хитозана за счет обогащения азот- и серу-содержащими функциональными группами.

Вторая глава посвящена детальному описанию характеристики использованных реагентов и ГСО, кратко описаны условия синтеза производных хитозана и сорбционных материалов на их основе, представлены спектры ЯМР ^1H и ^{13}C и данные элементного анализа, на основании которых определена структура и степень замещения производных. Автором работы дано детальное описание способов приготовления растворов, методик проведения сорбционных экспериментов, дано описание использованных физико-химических методов исследований.

В третьей главе автором работы выполнена большая программа исследований по определению особенностей сорбционных свойств пиридилэтилированных, имидазолметилированных и тиокарбамоильных производных хитозана, полученных методом «синтез в геле», изложены результаты исследования сорбционных свойств тиокарбамоильных производных хитозана (ТКХ) и азот-содержащих гетероциклических производных, полученных методом «синтез в геле» с различной степенью замещения.

Азаровой Ю.А. рассматривается ряд важнейших характеристик материалов, влияющих на свойства сорбентов, такие как степень замещения, природа сшивающих агентов, структурная изомерия заместителя, селективность сорбции в присутствии конкурирующих ионов, pH растворов. Особо следует отметить, что автором установлены корреляции между структурой и сорбционной емкостью азот-содержащих гетероциклических и тиокарбамоильных производных хитозана, и ряды изменения сорбционной емкости производных.

Показано, что введение этилпиридилных, тиокарбамоильных и имидазолилметильных группировок значительно повышает сорбционную емкость хитозана по ионам благородных металлов в соответствии с рядом $Au(III) > Pd(II) > Pt(IV)$ при сорбции из 0.1M растворов HCl. Ю.А. Азаровой определены факторы, определяющие сорбционную емкость тиокарбамоильных и азот-содержащих гетероциклических производных по ионам $Au(III)$, $Pd(II)$ и $Pt(IV)$.

Четвертая глава работы посвящена исследованию роли редокс реакций в механизмах сорбции и элюирования ионов благородных металлов на гетероциклических и тиокарбамоильных производных хитозана и выяснению причин, приводящих к тому, что введение одних и тех же функциональных заместителей по разному влияет на изменение сорбционных свойств производных по отношению к ионам $Au(III)$, $Pt(IV)$ и $Pd(II)$.

Ю.А.Азаровой установлено, что в процессе сорбции ионов $Au(III)$ и $Pt(IV)$ хитозаном и его пиридилэтилированными и имидазолилметиленовыми производными происходит частичное или полное восстановление ионов металлов до $Au(0)$ и $Pt(II)$, что заметно снижает эффективность элюирования ионов из фазы сорбента.

В пятой главе проведена оценка возможности применения пиридилэтилированных, имидазолилметиленовых и тиокарбамоильных производных хитозана для аналитического концентрирования и атомно-абсорбционного определения благородных металлов. проведены сравнительные исследования эффективности применения хитозана, его тиокарбамоильных и азот-содержащих гетероциклических производных для концентрирования ионов благородных металлов перед атомно-абсорбционным определением. Выбраны наиболее эффективные производные хитозана для группового концентрирования и элюирования ионов $Au(III)$, $Pd(II)$ и $Pt(IV)$ из растворов с высоким фоновым содержанием ионов $Fe(III)$.

Наиболее существенные научные результаты, имеющие принципиальную новизну

Установление корреляций между структурой (типом функционального заместителя и степенью замещения, типом сшивающего агента) и

сорбционной емкостью азот-содержащих гетероциклических и тиокарбамоильных производных хитозана.

Установление механизма сорбции хитозаном и его пиридилэтилированными и имидазолилметиленовыми производными ионов металлов до Au(0) и Pt(II) при элюировании ионов из фазы сорбента.

Установление эффективных производных хитозана для группового концентрирования и элюирования ионов Au(III), Pt(IV) и Pd(II) перед атомно-абсорбционным определением.

Достоверность полученных в работе научных результатов и выводов представленных в диссертации

Достоверность полученных результатов обусловлена квалифицированным применением современных методов исследования, тщательностью проведения экспериментов, грамотной обработкой и анализом результатов.

Основные результаты работы опубликованы в 19 печатных работах, из них 6 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, и глава в коллективной монографии, а также обсуждены на международных и всероссийских конференциях.

Практическая ценность работы

Исследованы сорбционные свойства ряда новых пиридилэтилированных, имидазолилметиленовых и тиокарбамоильных производных хитозана, полученных методом «синтез в геле», отличающимся большей простотой и эффективностью по сравнению с известными способами химической модификации хитозана. 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 также для использования в качестве носителей катализаторов-металлических наночастиц.

Показано, что 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. Предел обнаружения методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии при коэффициенте концентрирования 50 составил 0.0026 мкг/мл для золота, 0.0015 мкг/мл для палладия, 0.0196 мкг/мл для платины.

Результаты, полученные в диссертации, могут быть использованы в организациях, занимающихся разработкой методов разделения и концентрирования компонентов сложных смесей и методов анализа таких смесей, в том числе, в ИВС РАН, ИОХ РАН, ИФХЭ РАН, ИОНХ РАН,

ГЕОХИ РАН, ИПХФ РАН, МГУ им. М.В.Ломоносова, Воронежский госуниверситет, Тамбовский госуниверситет им. Г. Р. Державина, МАТХТ им. М. В. Ломоносова, РХТУ им. Д. И. Менделеева, в Институте прикладной биохимии и машиностроения и в других учреждениях химико-технологического профиля.

Пожелания и замечания по содержанию работы:

1. При обсуждении условий повышения сорбционной способности не приводятся данные об изменении истинной поверхности и(или) молекулярной массы сорбента, которые могли бы дать полную картину о механизмах сорбционных процессов.
2. Автор работы не приводит данные по возможности регенерации синтезированных сорбентов для повторного использования и десорбции сорбированных металлов.
3. Представляли бы интерес дальнейшие исследования устойчивости полученных комплексов при различных рН, что является важным для предсказания поведения сорбированных металлов в различных средах.
4. Не приводится экспериментального подтверждения, какие модифицирующие группы производных хитозана находятся на поверхности сорбента и взаимодействуют с ионами металла. Метод ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием, вероятно, позволил бы разрешить это вопрос.
5. При обсуждении механизмов сорбции ионов переходных металлов не учитывается возможный гидролиз ионов металлов. В частности, при гидролизе ионов меди возможно образование многоядерных гидроксокомплексов, изменяющих представленные структуры образующих комплексов.
6. Не указано, на чем основан выбор рН 5.3 для исследования сорбции ионов переходных металлов.

Заключение


Приведенные замечания не носят принципиальный характер, не влияют на обоснованность представленных результатов и их интерпретацию и не снижают положительного впечатления от рецензируемой работы, а могут рассматриваться как рекомендации к дальнейшей работе.

Автореферат диссертационной работы и опубликованные автором статьи в достаточной мере отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа Ю. А. Азаровой "Сорбционные свойства новых материалов на основе тиокарбамоильных, пиридилэтилированных и имидазолилметилированных производных хитозана" является цельной законченной научно-квалификационной работой, имеющей существенное значение для *физической химии* в части определения термодинамических характеристик процессов на поверхности, установления закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на

таких поверхностях, и по актуальности темы, по обоснованности, новизне и достоверности полученных результатов **соответствует требованиям** п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Р.Ф. № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, и ее автор **Азарова Юлия Александровна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия (химические науки).

Официальный оппонент –
ведущий научный сотрудник отдела биотехнологии
Института прикладной биохимии
и машиностроения, д. х. н.
127299 Москва, ул. Клары Цеткин, 4
Телефон: +499 1562910,
E-mail: info@bioplaneta.ru

 К.А.Кыдралиева
30.09.2015г.

Кыдралиева Камиля Асылбековна

Подпись К.А.Кыдралиевой заверяю
Зам. директора по науке, к.м.н.



 А.Д.Украинцев