

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу

Юдаева Павла Александровича на тему:

«Полимерные сорбенты металлов на основе поливинилового спирта и фосфазенсодержащего экстрагента», представленную на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»

Диссертационная работа П.А. Юдаева **выполнена в области химии высокомолекулярных соединений** и посвящена разработке новой композиции для извлечения ионов палладия из технологических отходов, базовым компонентом которой является магнитный полимерный сорбент, содержащий в своей структуре полидентатный фосфорорганический экстрагент на основе арилоксициклотрифосфазена. **Актуальность** данной работы не вызывает сомнений в связи с необходимостью развития экологически безопасных технологий, направленных на рациональное использование природных ресурсов. **Высокая практическая значимость** работы обусловлена большей эффективностью магнитных полимерных сорбентов в отношении полноты извлечения ионов благородных металлов по сравнению с неорганическими аналогами, применяющимися в жидкостной экстракции, поскольку полимерный сорбент обладает большей сорбционной ёмкостью, а магнитный компонент позволяет легко и быстро отделять сорбент от водной фазы с помощью постоянного магнита. Существенно, что реализация такого способа извлечения не требует сложного аппаратного оформления. Все эти преимущества дополняет возможность регенерации сорбента.

Диссертация построена по традиционной схеме и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов.

Обзор литературы доступно изложен и позволяет получить исчерпывающую информацию о современных направлениях исследований в области экстракции металлов. Обзор состоит из двух частей. В первой части проведено сравнение различных методов экстракции ионов тяжёлых металлов, приведены известные на сегодняшний день сорбенты на основе производных хитозана и поливинилового спирта. Во второй части обзора проведено сравнение экстракционных свойств фосфорорганических экстрагентов различных классов по отношению к ионам тяжёлых металлов, лантаноидов и актиноидов, представлены существующие методы синтеза аминфосфонатов, проанализированы сорбционные и экстракционные свойства фосфазенов.

Раздел «Обсуждение результатов» состоит из четырех частей.

В первой части автор исследовал сшивание поливинилового спирта для получения гранул. В качестве сшивающих агентов в щелочной, нейтральной и кислой средах опробованы эпихлоргидрин, борная кислота и глутаровый альдегид соответственно. Показана целесообразность использования именно глутарового альдегида в качестве сшивающего агента, установлен механизм сшивания (^{13}C -ЯМР), подобраны оптимальные условия проведения синтеза, обеспечивающие образование геля, характеризующегося максимальным водопоглощением.

Во второй части разработана и скрупулёзно описана методика трехстадийного синтеза полидентатного хелатного экстрагента – арилоксициклотрифосфазена. Промежуточные и целевые продукты синтеза охарактеризованы с использованием комплекса методов (^{31}P -, ^1H -, ^{13}C -ЯМР, MALDI-TOF, ДСК, рентгенодифракционный анализ). Также описан синтез палладиевого комплекса с экстрагентом, который был охарактеризован методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. Представлены данные микробиологических исследований влияния экстрагента на микрофлору почвы, обнаружено стимулирующее действие на размножение бактерий и грибов и высказано предположение о механизме этого действия.

В третьем разделе главы «Обсуждение результатов» описан новый оригинальный метод получения капсулированного карбонильного железа, устойчивого в солянокислой среде. Продукт охарактеризован методами ИК-спектроскопии и оптической микроскопии. Несомненным достоинством метода является использование дешевых реагентов – льняного масла и диметакрилата триэтиленгликоля. Разработанный автором метод получения кислотостойкого карбонильного железа был запатентован (патент РФ № 2734552).

В четвертом разделе главы описаны сорбционные и магнитные свойства полученного сорбента. Показана более высокая эффективность полученного в работе нового сорбента по сравнению с коммерческим монодентатным экстрагентом, установлена селективность нового сорбента при извлечении ионов Pd^{2+} из бинарных смесей с Cu^{2+} в солянокислой среде. Свойства сорбента охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, оптической микроскопии, вибрационной магнитометрии. Показано, что магнитные свойства сорбента позволяют использовать его в процессах сорбции ионов палладия из электронных отходов.

В разделе «Экспериментальная часть» представлены характеристики исходных веществ, методики синтеза и методы исследования, использованные в работе.

По работе имеется ряд замечаний.

1. В обзоре литературы подробно рассмотрены органические экстрагенты, обоснован выбор компонентов для магнитных полимерных сорбентов и показана целесообразность использования полидентатного лиганда. Однако достижения в области магнитной экстракции и магнитные компоненты экстракционных композиций не рассмотрены должным образом. В частности, после прочтения обзора хотелось бы понять, необходимо ли синтезировать устойчивые к кислотам магнитные частицы карбонильного железа или можно модифицировать поверхность наночастиц магнетита протекторными адсорбционными слоями.

Кроме того, в обзоре отсутствуют данные о сорбентах металлов на основе акриловых и метакриловых сополимеров.

2. В работе хотелось бы увидеть более подробные рассуждения о последствиях стимулирующего действия экстрагента на микрофлору почвы. В работе не указано, в отношении каких видов микроорганизмов сделаны такие выводы и не приведена погрешность представленных в табл. 11 на стр. 69 величин. Кроме того, по скромному мнению оппонента, дрожжи тоже принято считать грибами.

3. Не приведены данные о выходах палладиевого комплекса экстрагента и капсулированного кислотостойкого железа. Эта информация существенна при оценке рентабельности синтеза нового магнитного полимерного сорбента.

Замечания не снижают ценности данной работы, результаты которой отличаются **высокой степенью новизны**. В ходе выполнения диссертации П.А. Юдаевым разработана методика синтеза, синтезирован и в полной мере охарактеризован новый магнитный сорбент, содержащий в своей структуре полидентатный экстрагент на основе арилоксициклотрифосфазена и капсулированные кислотостойкие магнитные частицы железа. **Высокую степень достоверности** полученных результатов обеспечивает комплекс современных методов исследования, использованных в работе. **Выводы** работы в полной мере **обоснованы**.

Работа достойным образом апробирована. На момент написания отзыва в Российском индексе научного цитирования за Юдаевым П.А. числится 14 публикаций с общим количеством цитирований 12. В наукометрической базе данных Scopus зарегистрировано 8 публикаций с числом цитирований 20. Результаты работы также были представлены на 5 конференциях различного уровня.

Диссертация П.А. Юдаева представляет собой законченное научное исследование, которое по актуальности, объему проведенных исследований, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям

Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г. для диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертация соответствует профилю специальности 1.4.7 «Высокомолекулярные соединения» в части п.2 «Синтез олигомеров, в том числе мономеров, связь их строения и реакционной способности. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм» и п.4 «Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия».

Считаю, что автор диссертации **Юдаев Павел Александрович** заслуживает присуждения ученой степени **кандидата химических наук** по специальности **1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»**.

Официальный оппонент

Богданова Юлия Геннадиевна

28.04.2023

кандидат химических наук,

старший научный сотрудник кафедры коллоидной химии

Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

специальность 02.00.11 - Коллоидная

химия и физико-химическая механика

Адрес: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр.3,

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Телефон: +7(495)9393218, yulibogd@yandex.ru

Подпись Богдановой Ю.Г. заверяю.

