

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Газизяновой Алины Рафеловны  
«Синтез и свойства комплексообразующих носителей на основе оксигидроксида алюминия, поверхностно-модифицированного фосфоновыми кислотами» 1.4.1. – Неорганическая химия

Разработка новых материалов на основе оксидов, оксигидроксидов и гидроксидов алюминия, а также получение на их основе новых сорбентов или каталитических систем, является актуальной задачей современной химии и технологии. Вызывает отдельный интерес использование для модификации поверхности таких материалов производных фосфоновых кислот, содержащих в своём составе различные функциональные группы (как фосфоновые, так и карбоксильные или гидроксигруппы), способных достаточно крепко связываться с поверхностными атомами металлов частиц посредством образования связи  $Me-O-P$  и одновременно образовывать комплексы с ионами металлов из дисперсной среды. Это обуславливает *актуальность* диссертационной работы Газизяновой А.Р., целью которой является получение нового типа комплексообразующих носителей на основе высокодисперсного оксигидроксида алюминия  $\gamma-AlO(OH)$  (бемита), поверхностно-модифицированного фосфоновыми кислотами (ОЭДФ, ГЭИДФ, ИДУМФ, НТФ, ЭДФ) и установление физико-химических закономерностей связывания ими ионов ряда металлов. Цель и задачи работы *соответствуют* выводам.

*Научная новизна* работы Газизяновой А.Р. состоит в том, что впервые проведено систематическое исследование процесса химического модифицирования поверхности высокодисперсного бемита  $\gamma-AlO(OH)$  различными фосфоновыми комплексонами (ОЭДФ, ГЭИДФ, ИДУМФ, НТФ, ЭДФ). Выявлены факторы, влияющие на содержание и свойства поверхностно-закрепленных комплексонов. Впервые на основании теории поверхностного комплексообразования (ТПК) проведено количественное описание протолитических и сорбционно-координационных равновесий с участием ионов металлов (Cu(II), Pb(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Pd(II), Ca(II), Mg(II)) и модифицированного бемита. Предложена модель строения поверхностного слоя и механизм связывания ионов металлов бемитом, содержащим привитые группы фосфоновых комплексонов. Установлены закономерности комплексообразования на поверхности модифицированного бемита и взаимосвязь между комплексообразованием в растворах и на поверхности. Впервые показана перспективность применения бемита с фосфоновыми комплексонами в качестве подложки для получения металлокатализаторов. Научная новизна полученных результатов не вызывает сомнений.

*Теоретическая значимость* диссертационной работы заключается в разработке подхода синтеза комплексообразующих сорбентов на основе бемита, поверхностно-

модифицированного различными фосфоновыми комплексонами (ОЭДФ, ГЭИДФ, ИДУМФ, НТФ, ЭДФ). *Практическая значимость* диссертационной работы заключается в демонстрации возможности более эффективного сорбционного извлечения и концентрирования ионов тяжелых металлов из водных растворов, по сравнению с исходным немодифицированным бемитом, а также в получении новых гетерогенных палладиевых катализаторов с использованием в качестве подложки НТФ-модифицированного бемита.

Результаты работы *в достаточной мере отражены* в публикациях. По теме диссертационной работы опубликовано пять статей в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК, и шестнадцать тезисов докладов на научных конференциях.

При прочтении автореферата возникает ряд *вопросов*:

1. Почему для характеристики сорбции металлов использовали константу устойчивости комплекса с лигандом на поверхности без сопоставления с сорбционной ёмкостью? Было бы полезно привести формулу для расчёта константы устойчивости в тексте автореферата.
2. Не проводилась ли оценка возможности регенерации сорбентов после сорбции (не сопоставлялась ли возможность регенерации от величины константы сорбции)?
3. Соискателем сделаны два противоположных вывода (см. стр. 15 и стр. 18–19), касающихся прочности поверхностных комплексов для ионов металлов с поверхностью НТФ-бемит и НТФ в растворе. «Прочность поверхностных комплексов для всех ионов металлов на НТФ-бемите ниже, чем с НТФ в растворах...» (стр. 15) и «На основе сопоставления полученных констант устойчивости выявлено, что прочность поверхностных комплексов для всех ионов металлов на НТФ-бемите выше, чем комплексов с НТФ в растворах...» (стр. 18–19). При этом константы устойчивости комплексов  $\equiv\text{Al-LH}_3\text{M}$  выше, а  $\equiv\text{Al-LH}_2\text{M}^-$  и  $\equiv\text{Al-LHM}^{2-}$  – ниже констант для  $\text{MH}_2\text{L}^{2-}$  (комплексов Me с НТФ в растворе) (см. Табл. 5). Поэтому требуется однозначная формулировка данного вывода с логичным обоснованием.
4. На стр. 16 автореферата в разделе «Схемы связывания ионов металлов модифицированным бемитом» приведены предполагаемые схемы связывания, однако из текста автореферата неясно на основе каких данных эти схемы были предложены. При формировании схем предполагаемых структур более достоверно было бы опираться на данные компьютерного моделирования (рассчитать длину и энергию связей, на основании чего можно было бы сделать вывод о характере связей Me–O–P, Me–O–C, Me–N и привести схемы с указанием ковалентного, координационного и т.д. типов связи) или литературные данные. Недостатком данной части автореферата является также то, что соискатель не рассматривает возможность одновременной координации Me как с функциональными группами фосфоновых производных, так и с поверхностными Al–OH группами.

5. На стр. 19 автореферата сделан вывод: «Выявлено, что привитые фосфоновые комплексоны ... образуют с ионами металлов поверхностные хелатные металлоциклы.». На основании каких данных сделан вывод об образовании именно хелатных металлоциклов? Однозначный ответ позволили бы сделать данных рентгеноструктурного анализа или квантово-химических расчётов для кристаллов фосфоновых производных с Me.

6. В качестве замечания можно отметить дублирование части данных в Таблицах 5 и 6 (lgK для Cu (II) и Ni(II)), наличие в автореферате некоторых опечаток и некорректных выражений (например, «модифицирование поверхности», более корректно – модификация поверхности), что не влияет на значимость представленных в работе результатов и выводов.

### Заключение

Диссертационная работа «Синтез и свойства комплексообразующих носителей на основе оксигидроксида алюминия, поверхностно-модифицированного фосфоновыми кислотами» отвечает требованиям п. 9 " Положение о присуждении учёных степеней", утверждённого постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. N 842, является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи получения новых комплексообразующих носителей на основе высокодисперсного бемита, относящейся к области неорганической химии, а её автор – Газизянова Алина Рафаеловна – заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 Неорганическая химия.

*Сведения о лице, давшем отзыв:*

Дёмин Александр Михайлович, кандидат химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия. Без учёного звания. Старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН), лаборатория асимметрического синтеза. Почтовый адрес организации: 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22. Телефон: +7 (343) 374-35-74. E-mail: amd2002@mail.ru

Даю согласие на обработку персональных данных для включения их в аттестационное дело соискателя и вывешивания отзыва на сайте ФГБОУ ВО «КНИТУ».

/ А. М. Дёмин  
«13» мая 2024 г.

Подпись Дёмина Александра Михайловича  
заверяю,  
Учёный секретарь ИОС УрО РАН,  
К.Т.Н.



/ О. В. Красникова  
«13» мая 2024 г.

Вход. № 05-8032  
«24» 05 2024 г.  
подпись