

## ОТЗЫВ

официального оппонента

о диссертационной работе Газизяновой Алины Рафаеловны  
на тему «СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ  
НОСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ,  
ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННОГО ФОСФОНОВЫМИ

КИСЛОТАМИ», представленной на соискание

ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.1. – Неорганическая химия (химические науки)

Метод сорбции является в настоящее время самым распространенным из существующих методов выделения, концентрирования и разделения ионов металлов из растворов различного состава, применяющихся и в технологических процессах и, безусловно, в аналитической практике. Он привлекателен своей простотой, легкостью аппаратного оформления, экологичностью, селективностью, возможностью переработки больших объемов растворов. Отсюда понятно, что ассортимент используемых сорбентов просто громаден, причем преимущественно в нем присутствуют сорбенты на полимерной органической матрице, но сорбентов на неорганической основе известно гораздо меньше. Это оксиды и оксигидроксиды кремния, алюминия, железа, титана и др. В то же время такие сорбенты отличаются очень важными и практически полезными свойствами, как-то: термическая устойчивость, высокая механическая прочность, значительная химическая инертность и – что особенно важно – сравнительно высокая скорость установления сорбционно-десорбционного равновесия. Помимо целей концентрирования, сорбционный метод служит решению задачи создания новых материалов и гетерогенных катализаторов.

Отсюда можно утверждать, что диссертационная работа А.Р. Газизяновой, посвященная синтезу и исследованию сорбентов на основе оксигидроксида алюминия, модифицированного фосфоновыми кислотами, выполнена на актуальную тему.

Научная новизна настоящей работы обусловлена получением массива экспериментальных данных по химическому модифицированию поверхности высокодисперсного оксигидроксида алюминия  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$  – бемита фосфоновыми комплексонами (нитрилтриметиленфосфоновой, 1-гидроксиэтилендифосфоновой, иминодиуксусной и др. кислотами). Диссертантом установлены закономерности комплексообразования процесса сорбции ионов металлов –  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Pd}(\text{II})$  и др. на поверхности модифицированного бемита и в растворах, содержащих указанные ионы и фосфоновые кислоты, исследуемые в работе. А.Р. Газизяновой впервые получены результаты, свидетельствующие о перспективности применения модифицированных бемитов для получения гетерогенных палладиевых катализаторов.

Теоретическая и практическая значимость исследования заключается в том, что диссертанту удалось разработать простой и эффективный метод синтеза комплексообразующих сорбентов на основе бемита, модифицированного фосфоновыми комплексонами и на основании эксперимента, выполненного с применением современных физико-химических методов проследить за изменением свойств комплексообразующих комплексонов при переходе от раствора к поверхностно-закрепленному состоянию. Разработанный метод модифицирования поверхности бемита имеет важное практическое значение для получения металлсодержащих катализаторов на основе оксида алюминия, о чем свидетельствует выявленная автором высокая

каталитическая активность палладиевого катализатора в реакции окисления бензилового спирта.

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью различных независимых современных, взаимодополняющих друг друга физико-химических методов, а также с данными других исследователей.

Диссертация изложена на 185 страницах, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, главы «Результаты и обсуждение», заключения, списка сокращений и списка цитируемой литературы (258 наименований), включает 68 рисунков и 28 таблиц.

Во введении диссертантом обоснована актуальность диссертационного исследования, определены цель и задачи исследования, описаны новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, представлена информация об апробации работы и дано описание ее структуры. Следует заметить, что работа излишне структурирована, в главах 1 и 3 появляются даже заголовки четвертого уровня, и это обстоятельство затрудняет прочтение работы и осмысление представленных результатов.

Первая глава посвящена обобщению литературных данных по оксигидроксидам алюминия, их химической модификации, строению привитого слоя, а также по вопросам синтеза, свойств и применения комплексообразующих сорбентов. Объем литобзора чрезмерно большой, 53 стр., что составляет примерно половину всей диссертационной работы. Он излишне детализирован, написан в перечислительной форме и не содержит критического анализа описанных в литературе сведений.

Во второй главе перечислены необходимые для работы реактивы, подробно описаны методики экспериментов и обработки их результатов.

Перечислены методы исследования, позволившие получить корректные достоверные результаты в рамках темы выполненной диссертации и сформулировать в дальнейшем выводы по работе.

В третьей главе суммированы и обсуждены все полученные результаты. Глава состоит из мелких подразделов: их 21. В них содержатся важные результаты, полученные автором.

Предложена методика синтеза высокодисперсного оксигидроксида алюминия ( $\gamma$ -AlO(OH), бемита) и его химического модифицирования различными полифосфоновыми комплексами, а также детально условия модифицирования поверхности бемита, приводящего к образованию плотного покрытия близкого к монослойному. Изучены протолитические свойства поверхностных функциональных групп синтезированных материалов (НТФ-бемит, ОЭДФ-бемит, ИДУМФ-бемит) и показано, что закрепление фосфоновых комплексов на поверхности бемита оказывает влияние на кислотно-основные свойства их функциональных групп. Установлено, что исходный и модифицированный бемит эффективны для сорбционного извлечения ионов металлов, таких, как Cu(II), Pb(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Pd(II), Ca(II), Mg(II). Показано, что сорбция может быть количественно описана с позиции комплексообразования в фазе сорбента. Установлены ключевые параметры, влияющие на сорбционные свойства материалов: pH среды, время сорбции, природа сорбируемого иона металла и его концентрация, природа функциональной группы сорбента и пр. Определен состав и устойчивость образующихся на поверхности комплексов. Приведено сопоставление поверхностных комплексов и комплексонов металлов в водных растворах. Установлено, что сорбции ионов тяжелых металлов на НТФ-бемите не мешает присутствие в растворе высоких концентраций ионов Ca(II) и Mg(II) (100-кратный избыток), что позволит использовать НТФ- бемит при селективном сорбционном концентрировании

ряда ионов в условиях высокой жесткости воды. Предложены возможные варианты механизма связывания полифосфоновых комплексонов с поверхностью бемита. Показан механизм взаимодействия ионов металлов химически модифицированным бемитом с образованием хелатных металлоциклов. Описан способ получения палладиевых катализаторов посредством координационной гетерогенизации ионов Pd(II) на поверхности исходного и НТФ-модифицированного бемита с последующим их восстановлением до Pd(0), причем именно металлический палладий является каталитически активной формой. Установлено, что эффективность каталитического действия палладия в реакции селективного окисления бензилового спирта до бензальдегида выше в случае использования модифицированного бемита по сравнению с исходным.

Стоит только сожалеть, насколько выиграла бы полученная информация, если бы не была разделана фактически на отдельные заголовки. Ведь, как известно, сколь задач – столько должно быть в последующем и разделов (глав), в которых излагаются и обсуждаются результаты.

В заключении диссертации сформулированы выводы, полученные автором в ходе научно-исследовательской работы.

По диссертации А.Р. Газизяновой следует сделать ряд замечаний:

1. Не обоснован выбор ионов металлов, сорбцию которых изучал автор. По какому принципу их подбирали? Что между ними общего и что в этом ряду делает ион Pd(II)? Что нужно селективно выделять? Если говорить о селективности сорбции, то оценить ее в статических условиях не удастся, а опыты в динамике не проводились. Что такое «совместная сорбция НТФ с ионами Cu(II), Zn(II), Cd(II)» (стр. 124)?
2. В качестве исходного соединения для изучения сорбции ионов Pd(II) брали дихлорид палладия квалификации «хч» (стр. 72), однако

производитель этой соли не указан. Кто же производит соль платиновых металлов высокой чистоты – мне известны отечественные препараты только квалификации «ч».

3. Как доказано образование именно гидроксохлоридных комплексов палладия(II), взаимодействующих с функциональными группами изучаемых сорбентов?
4. В чем автор видит разницу между ассоциатами и агломератами, образующимися на поверхности бемита (стр. 8)?
5. Растворы готовили по точной навеске. Зачем нужна стандартизация растворов, выполненная различными методами, точность которых не учитывается?
6. В разделе 3.4.3 автор высказывает предположение, что «увеличение активности металлического палладия на поверхности модифицированного бемита по сравнению с исходным бемитом, связана с прочным закреплением металла на НТФ-бемите». Не ясно, какое отношение прочность связывания кислоты с поверхностью подложки имеет к активности катализатора.
7. Несмотря на то, что диссертационная работа в целом тщательно оформлена и практически не содержит грамматических ошибок, в ней есть много неточностей и неясных выражений. Например, дублирование одних и тех же данных в таблицах и рисунках, что недопустимо, отсутствие нумерации уравнений реакций, которая должна быть сквозной, как и нумерация таблиц и рисунков, таблицы, имеющие одинаковые названия. Кроме того, в работе много мелких картинок (3.8, 3.9 и др.). Полосы в ИК-спектрах диссертант называет пиками; «кристаллическую структуру определяли методом РФА» (стр. 69); скорость перемешивания  $3\text{см}^3/\text{мин}$  (стр. 68); «гомогенные аналоги» (стр. 127); «...более

сильно координируют» (стр. 142); десорбция «под действием азотной кислоты» (стр. 130).

Однако указанные замечания не затрагивают основные положения диссертации и сделанные соискателем выводы.

Основное содержание диссертационной работы представлено и апробировано на 16 российских и международных конференциях и опубликовано в 5 статьях, 3 из которых входят в рекомендованный ВАК РФ перечень.

Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы А.Р. Газизяновой соответствуют паспорту специальности 1.4.1. – «Неорганическая химия» по п. 2: «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п. 5: «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», п. 7: «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов».

На основании вышеизложенного считаю, что диссертация Газизяновой А.Р. «Синтез и свойства комплексообразующих носителей на основе оксигидроксида алюминия, поверхностно-модифицированного фосфоновыми кислотами» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение актуальной научной задачи по синтезу и установлению свойств сорбентов на неорганической основе – оксигидроксидов алюминия, модифицированных фосфоновыми кислотами, которые могут быть использованы для целей сорбционного концентрирования ионов различных металлов и получения катализаторов. По актуальности поставленной задачи, новизне и достоверности полученных

результатов работа соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с «Положением о присуждении ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842 (в редакции от 25.01.2024), и ее автор, Газизянова Алина Рафаеловна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия (химические науки).

Доктор химических наук (02.00.01 – неорганическая химия),  
профессор (05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов),  
профессор кафедры химии и технологии редких элементов им. К.А. Большакова РТУ МИРЭА

Буслаева Татьяна Максимовна

«07» июня 2024 г.

119451, г. Москва, пр. Вернадского, 78

тел. +7(499)215-6565, д. 2-59.

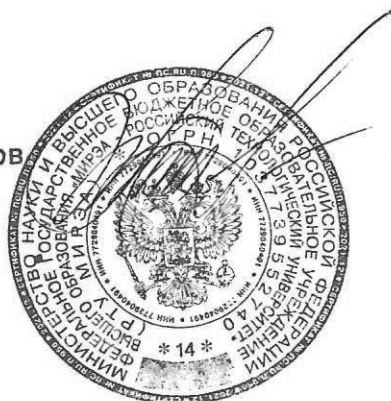
e-mail: [buslaevatm@mail.ru](mailto:buslaevatm@mail.ru)

Согласна на сбор, обработку, хранение и размещение в сети «Интернет» своих персональных данных, необходимых для работы диссертационного совета 24.2.312.01.

Подпись Буслаевой Т.М.

заверяю:

Начальник  
Управления кадров



М.М. Буханова

Вход. № 05-8079  
«10» 06 2024 г.  
подпись