

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», кандидат физико-математических наук, профессор



М.Ф. Бурман

«07» декабря 2018 г.

Отзыв ведущей организации

на диссертационную работу Лукьяновой Натальи Ивановны на тему: «Физико-химическое исследование комплексообразования элементов II-A и III-A подгрупп с гексаметилендиамин-N,N'-диянтарной кислотой и её гомологами», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Среди комплексонов, имеющих наибольшее практическое значение, особое место занимают производные этилендиаминтетрауксусной кислоты. Это соединение оказалось одним из наиболее эффективно действующих универсальных хелантов. Однако, данный лиганд характеризуется низкой селективностью комплексообразования. Одним из направлений повышения избирательности комплексообразования по отношению к различным катионам является увеличение числа метиленовых звеньев между атомами азота. Другим перспективным способом модификации служит реконструкция карбоксилатных групп комплексона. При этом большой интерес вызывают соединения, содержащие в своем составе фрагменты аспарагиновой и глутаминовой кислот, поскольку соответствующие производные обладают способностью к биологическому разложению в естественных природных условиях.

Диссертационная работа Лукьянной Натальи Ивановны посвящена изучению протолитических и координационных равновесий в растворах этилендиамин-N,N'-диянтарной и гексаметилен-N,N'-диаминдиянтарной кислот.

Поскольку эти соединения, ввиду их экологической безопасности, имеют большие перспективы практического применения в медицине, биотехнологии, пищевой промышленности и сельском хозяйстве вместо ряда традиционно используемых комплексонов, тема исследования представляется весьма актуальной.

Диссертационная работа Лукьяновой Н.И. изложена на 136 страницах и построена по классической схеме. Она состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части и обсуждения результатов, основных итогов работы, списка цитируемой литературы (насчитывающего 168 наименований и охватывающего период с 1941 по 2017 гг.) и приложений; содержит 19 таблиц и 35 рисунков.

Во введении автор обосновывает актуальность, формулирует цели работы, показывает её научную новизну и практическую значимость, а также приводит список научных конференций, на которых представлялись и обсуждались полученные результаты

Обзор научной литературы по теме диссертации состоит из трёх глав (главы 1-3) и содержит анализ современного состояния исследований в области строения, синтеза и комплексообразующей способности комплексонов, производных янтарной кислоты. В этой части диссертации автором обоснована целесообразность изучения физико-химических свойств этилендиаминянтарной и гексаметилендиаминянтарной кислот, а также описаны используемые для этой цели инструментальные методы. Привлечённые методы исследования являются теоретически обоснованными и надёжными, поэтому результаты, полученные с их использованием, сомнений не вызывают.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов исследования представлены двумя главами (главы 4-5). В четвёртой главе описан синтез комплексонов, производных янтарной кислоты, путём присоединения молекул малеиновой кислоты к молекулам этилендиамина или гексаметилендиамина. Приведены результаты исследования протолитических и координационных равновесий в водных растворах синтезированных комплексонов. Потенциометрическим методом впервые определены константы ступенчатой диссоциации гексаметилендиаминянтарной кислоты и константы устойчивости

соответствующих комплексов бора(III), алюминия(III), галлия(III), магния(II), кальция(II), стронция(II) и бария(II), а также константы устойчивости комплексов бора(III), алюминия(III) и галлия(III) с этилендиаминдиантарной кислотой в широком интервале значений ионной силы. Проанализирована концентрационная зависимость найденных параметров. Рассчитаны значения термодинамических констант исследованных равновесий. Рассмотрены закономерности изменения устойчивости хелатов в зависимости от размеров ионов-комплексообразователей, от природы и строения комплексонов. В пятой главе представлены результаты исследования свойств выделенных в твёрдом состоянии комплексов алюминия, галлия и борной кислоты, а также щелочноземельных металлов. Методами атомно-абсорбционной спектрометрии, ИК-спектроскопии и термогравиметрии установлен состав синтезированных комплексонатов. Подтверждено цвиттер-ионное строение кристаллических этилендиаминдиантарной и гексаметилендиаминдиантарной кислот, а также комплексов щелочноземельных металлов с гексаметилендиаминдиантарной кислотой. Для комплексов бора и металлов III-А подгруппы с изученными комплексонатами показано образование координационной связи между центральным ионом и атомами азота. Установлено присутствие в составе комплексов молекул внутрисферной и внешнесферной воды. Методом молекулярной механики выполнено моделирование структуры исследуемых хелатных соединений. Показана возможность практического применения исследованных комплексонов в качестве высокоеффективных замедлителей гидратации кальциевых вяжущих, компонентов перспективных рецептур для растворения накипно-коррозионных отложений на внутренних полостях энергетического теплообменного оборудования и средств очистки поверхности предметов, изготовленных из благородных металлов, а также основы для разработки систем введения микроэлементов в растения и живые организмы.

Все результаты, полученные автором, обладают очевидной научной новизной. Не вызывает сомнения и практическая значимость этих результатов. Новизна и практическая значимость выполненных исследований подтверждена пятью патентами на изобретения и двумя патентами на полезные модели. Результаты диссертационной работы и сделанные выводы прошли успешную апробацию на тридцати четырёх научных конференциях различного уровня.

Несмотря на это, по работе имеется ряд замечаний:

1) Не совсем понятно, в чём заключается т.н. «*потенциометрическое исследование процессов межмолекулярного взаимодействия в растворах*» (с.6). По-видимому, речь здесь идёт о межчастичных взаимодействиях.

2) На с.24-27 некорректно процитирована работа [47]. В указанной работе была исследована этилендиаминоглутаровая кислота. Приводимые же величины констант диссоциации этилендиаминоглутаровой кислоты были определены другими авторами [44]. Аналогичное замечание может быть сделано в отношении табл.4.3 на с.60-61: в работах [55] и [126] отсутствует какая-либо информация о комплексообразовании этилендиаминоглутаровой и этилендиаминоглутаровой кислот с ионами магния, кальция, стронция и бария.

3) Приведённые на с.38 ссылки [81,34,83,84] на программное обеспечение (программы RRSU, PHMETR, AUTOEQUIL, CLINP) не соответствуют источникам, указанным в списке цитируемой литературы (с.105, 109).

4) Требуют более подробного изложения используемые методики обработки потенциометрических данных (в том числе способы построения математической модели исследуемых равновесий, её дискриминации и анализа статистических параметров) при исследовании процессов кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования (с.52-69).

5) На с.56 сказано: «*Увеличение значений pK_3 и pK_4 диссоциации "бетаиновых" групп при переходе от ТМДТА к ГМДТА и от ЭДДЯК к ГМДДЯК может быть связано с повышением основности атомов азота в результате увеличения электронодонорного индуктивного эффекта алифатической цепочки центрального фрагмента комплексона*». Однако указанное изменение констант диссоциации, характерное для алкилендиаминоглутаровых кислот, при переходе от этилендиаминоглутаровой кислоты к гексаметилендиаминоглутаровой кислоте не наблюдается (табл.4.1): $pK_3^o = 7.52$, $pK_4^o = 11.12$ для ЭДДЯК и $pK_3^o = 6.16$, $pK_4^o = 10.34$ для ГМДДЯК.

6) В тексте диссертации следовало в явном виде уточнить, каким именно равновесиям ($M^{x+} + HY^{3-}$, $M^{x+} + H^+ + Y^{4-}$, $ML^{x-4} + H^+$ и т.п.) соответствуют величины констант образования протонированных комплексов MHY^{x-3} и $B(OH)_3HY^{3-}$, приведённых в таблицах 4.2-4.5 (с.58-68).

7) На с.68 диссертант говорит о меньшей устойчивости гексаметилендиаминдисукцината борной кислоты по сравнению с этилендиаминдисукцинатом. В то же время незначительное уменьшение концентрационной константы устойчивости комплекса $B(OH)_3Y^+$ (в пределах погрешности) наблюдается лишь при значении ионной силы $I=0.1$, а при значениях $I=0.4$ и 0.6 – увеличение устойчивости указанного комплекса (табл.4.5).

8) Полезно было бы проанализировать данные литературы по кислотно-основным свойствам борной кислоты и оценить возможность влияния соответствующих протолитических равновесий на процессы координации борной кислоты с исследуемыми комплексонами.

9) В табл.5.6 (с.85) приведены численные значения атомных и ионных радиусов, но не указаны источники этих данных.

10) Диссертантом выполнен большой объём работы по изучению возможности практического применения перспективных, экологически безопасных комплексонов, однако результаты этой работы изложены слишком лаконично (с.88-91). Столь трудоёмкие и важные исследования следовало бы более подробно отразить в тексте диссертации.

11). В списке основных публикаций приведена ссылка на статью: Яковлев А.А., Логинова Е.С., Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Лукьянова Н.И. Термодинамические константы диссоциации иминодиянтарной кислоты и изменение физико-химических характеристик вяжущих // Вестник Казанского технологического университета, 2014. Т.17, №21, С. 141-142. Материал этой публикации в диссертации не рассматривается.

Подводя итог, необходимо отметить, что Натальей Ивановной Лукьяновой выполнена серьёзная экспериментальная работа, имеющая важные научные и практические результаты. Все поставленные перед диссидентом задачи (с.5-6) успешно решены. Диссертационная работа Лукьяновой Н.И. является законченным исследованием. Отмеченные в отзыве недостатки имеют частный характер и не снижают ценность полученных результатов. В целом диссертационная работа производит хорошее впечатление и заслуживает положительной оценки. Она соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия (п.4 – Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные

взаимодействия; п.10 – Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции). Автореферат и опубликованные работы отражают основное содержание диссертации. Результаты и выводы работы представлены в достаточном количестве работ. Основные положения диссертации изложены в 4 статьях, опубликованных в научных журналах, внесённых в Перечень рецензируемых изданий из списка ВАК.

Диссертационная работа по актуальности, научной новизне, практической значимости выполненной работы, объёму и качеству полученных результатов полностью соответствует требованиям п.9 "Положения о порядке присуждения учёных степеней" (утверждённого Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842), предъявляемым к диссертациям, представленным на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор, Лукьянова Наталья Ивановна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Отзыв рассмотрен и одобрен на расширенном заседании кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» 5 декабря 2018 г., протокол № 3.

Базанов Михаил Иванович,

Заведующий кафедрой аналитической химии ФГБОУ ВО
«Ивановский государственный химико-технологический
университет», доктор химических наук (специальность
02.00.04 – физическая химия), профессор

М.И. Базанов

Контактные данные:

Базанов Михаил Иванович, e-mail: bazanov@isuct.ru; тел.: (4932) 30-73-46,
доб.3-64; почтовый адрес: 153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, д. 7,
ФГБОУ ВПО «ИГХТУ».