

## ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа Лукьяновой Н.И. посвящена изучению связи между химической структурой комплексонов и их комплексов с их свойствами, в частности, установлению закономерностей изменения физико-химических свойств комплексонов, производных янтарной кислоты, и их комплексов с элементами II-A и III-A подгрупп.

Интерес к комплексонам нового поколения, производным янтарной кислоты, обеспечивающим экологическое равновесие в природе вследствие разложения под действием солнечного света, с каждым годом возрастает. В литературе имеются обширные сведения по физико-химическому изучению свойств этилендиаминдиянтарной кислоты (ЭДДЯК) и её комплексов со щелочноземельными металлами (ЩЗМ) и частично с элементами III-A подгруппы, являющимися сильными комплексообразователями, тогда как информация по изучению устойчивости комплексов гексаметилендиаминдиянтарной кислоты (ГМДДЯК) с элементами II-A и III-A подгруппы отсутствует, что делает тему данного исследования **актуальной**.

**Новизна** исследования заключается в том, что впервые изучены комплексообразующие свойства гексаметилендиаминдиянтарной кислоты с элементами II-A и III-A подгруппы периодической системы элементов Д.И. Менделеева, синтезированы комплексы ГМДДЯК и ЭДДЯК с этими элементами таблицы, определен состав и устойчивость полученных комплексов. Установлены закономерности изменения устойчивости комплексонатов в зависимости от размеров ионов-комплексообразователей и от природы комплексонов.

**Надежность** представленных результатов исследований обеспечена применением различных методов физической химии (потенциометрия, поляриметрия, ИК-спектроскопия, термогравиметрия и спектрофотометрия с электротермической ионизацией).

Для выполнения **поставленной цели** работы по установлению закономерностей изменения физико-химических свойств комплексонов, производных янтарной кислоты, и их комплексов с элементами II-A и III-A подгрупп диссертанткой сформулированы и **решены задачи** по синтезу как самих комплексонов (этилендиаминдиянтарная и гексаметилендиаминдиянтарная кислоты), так и их комплексов с элементами II-A и III-A подгрупп. Проведено исследование физико-химических свойств синтезированных объектов в растворах и твердом виде.

Установленные диссертантом количественные зависимости между химическим составом изученных комплексонов, производных янтарной кислоты, и их комплексов с элементами II-A и III-A подгруппы со структурой этих соединений и их свойствами соответствуют формуле специальности 02.00.04 – Физическая химия в областях исследований:

4. Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия.

10. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химических реакций.

Следует отметить не только **теоретическую**, но и **практическую значимость** работы, так как в результате проведенных исследований автором получены семь патентов РФ на изобретения и полезные модели, которые подтвердили новизну и широкие возможности практического применения экологически безопасных комплексонов, производных янтарной кислоты. Результаты работы апробированы на 30 международных и всероссийских профильных конференциях. Комплексный подход к решению поставленных исследовательских задач позволил автору не только получить, но и систематизировать полученные результаты изучения физико-химических свойств комплексонов и их комплексов.

Диссертация Лукьяновой Н.И. изложена на 136 страницах и включает: введение, пять глав, выводы, 19 таблиц, 35 рисунков и приложения, содержащие вспомогательный материал с примерами программированного расчета констант диссоциации комплексонов и устойчивости их комплексов с металлами, а так же графиками, отражающими основные результаты проведенных испытаний.

Во введении обоснована актуальность исследования, показаны как научная новизна, так и практическая значимость работы, сформулированы её цель и задачи.

Первая глава посвящена обзору литературных данных по строению, синтезу и изучению комплексообразующей способности комплексонов, производных янтарной кислоты, обоснован выбор объектов исследования.

Во второй главе рассмотрены комплексообразующие свойства элементов II-A и III-A подгруппы с комплексами моноаминного и диаминного типов. Автор приводит развернутое объяснение выбора элементов для изучения их комплексообразующих свойств с исследуемыми комплексонами.

В третьей главе описаны применяемые методы исследования процессов комплексообразования исследуемых объектов.

Четвертая глава содержит описание процессов синтеза комплексонов, производных янтарной кислоты. В этой же главе приведены данные по определению состава, концентрационных и термодинамических констант диссоциации ЭДДЯК и ГМДДЯК, рассмотрено образование комплексов борной кислоты с изученными комплексонами. Здесь же изложена концепция образования этих комплексов за счет перехода атома бора в

тетракоординационное состояние с образованием дополнительной донорно-акцепторной связи азот-бор.

Автором отмечается зависимость изменения основности донорных атомов азота, связанная с изменением числа метиленовых групп в комплексах, как для производных уксусной кислоты, так и для производных янтарной кислоты.

Показано, что устойчивость комплексов с металлами III-A подгруппы возрастает с увеличением радиусов ионов-комплексообразователей в ряду  $Al^{3+} - Ga^{3+}$ , что объясняется нарастанием поляризующего действия оболочки d-электронов.

Со щелочно-земельными элементами с ростом ионного радиуса металлов наблюдается понижение устойчивости комплексов с изученными лигандами в ряду  $Mg > Ca > Sr > Ba$ .

Установлены закономерности в изменении устойчивости комплексов элементов II-A и III-A подгруппы с комплексами, в зависимости от длины метиленовой цепи между атомами азота. С ростом количества метиленовых групп, наблюдается ослабление координационной связи лигандов с изучаемыми элементами.

В пятой главе приведено описание синтеза твердых комплексонатов элементов II-A и III-A подгрупп с комплексами. Методом атомно-абсорбционной спектроскопии установлен состав выделенных комплексонатов.

Методом ИК спектроскопии изучено строение твердых комплексов элементов II-A и III-A подгрупп. Установлено, что при образовании комплексов ЦЗМ с ГМДДЯК бетаиновая структура комплекса не нарушается, то есть атом азота не координируется ионами этих металлов. А в комплексах элементов III-A подгруппы с ЭДДЯК и ГМДДЯК показано, что атомы азота координируются ионами комплексообразователей.

Определена термическая устойчивость синтезированных комплексов. Сделан вывод о дентатности ГМДДЯК в комплексах со ЦЗМ, которая равна 2, тогда как дентатность ЭДДЯК и ГМДДЯК в комплексах с алюминием равна 4, с галлием 5. На основе полученных данных физико-химического исследования состава синтезированных комплексов смоделированы их предполагаемые структуры.

В пятой главе показаны возможности практического применения гексаметилендиаминдиантарной и этилендиаминдиантарной кислот в строительной промышленности, фармацевтическом производстве и сельском хозяйстве.

По диссертации сделаны выводы, которые свидетельствуют о том, что поставленные задачи выполнены в полном объеме, а представленное к защите исследование является завершенной научно-исследовательской работой.

По работе считаю нужным сделать некоторые замечания.

1. В пятом выводе автор объясняет изменение устойчивости комплексов щелочноземельных металлов теорией кристаллического поля. У

ЩЗМ нет заполненных электронами d-подуровней, поэтому привлечение теории кристаллического поля для обоснования установленных закономерностей в изменении свойств их комплексов с изученными лигандами в данном случае считаю неуместным. Такой вывод об устойчивости комплексов обычно делают при изучении процессов комплексообразования 3d – металлов.

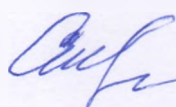
2. Данные, приведенные в таблице 5.5 на стр. 84 (термогравиметрический анализ) для комплекса кальция с ГМДДЯК противоречат выводу о количестве координированной воды.

3. Следует отметить и некоторую небрежность в оформлении работы. Так ряд ссылок на первоисточники в списке литературы не содержат названий статей.

Отмеченные недостатки не умаляют достоинств работы и не подвергают сомнению основные выводы, сделанные автором.

По объему и качеству проделанной экспериментальной работы, по уровню обсуждения полученных результатов работа соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней ВАК РФ» к диссертациям, представленным на соискание ученой степени кандидата наук, а автор, Лукьянова Наталья Ивановна, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - Физическая химия.

Профессор кафедры стандартизации,  
метрологии и управление качеством  
в технологических комплексах при  
институте пищевой и перерабатывающей  
промышленности ФГБОУ ВО  
«Кубанский государственный технологический  
университет», д.х.н., профессор

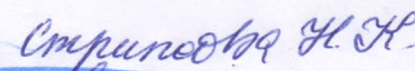
 Н.К. Стрижов

Почтовый адрес:

350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2, КубГТУ

тел.: +7 (918) 3186369 Эл. почта: [nikolai.strizhov@yandex.ru](mailto:nikolai.strizhov@yandex.ru)



  
Начальник центра  
Административного управления и контроля  
Е.И. Каширина  
06. 12. 2018.