

Утверждаю

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки

Новосибирский институт

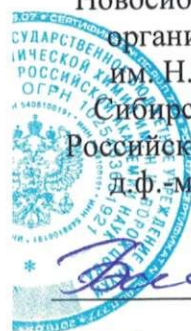
органической химии

им. Н.Н. Ворожцова

Сибирского отделения

Российской академии наук

д.ф.-м.н., профессор



Е.Г. Багрянская

«20» ноября 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН).

Диссертация Зубричевой Дарьи Владиславовны **«Новые полигетероатомные терпенсодержащие соединения как перспективные экстрагенты для извлечения благородных металлов»** выполнена в Лаборатории микроанализа (ЛМА) НИОХ СО РАН.

Соискатель Зубричева Д.В. работала в НИОХ СО РАН с октября 2017 года по сентябрь 2019 в должности лаборанта Лаборатории микроанализа (ЛМА) с сентября 2019 года по настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника Лаборатории микроанализа (ЛМА).

В июне 2019 года Зубричева Д.В. окончила Новосибирский государственный университет, Факультет естественных наук по специальности 04.03.01 «Химия» (Кафедра аналитической химии, специалитет).

С сентября 2019 года по июнь 2023 года Зубричева Д.В. обучалась в аспирантуре НИОХ СО РАН по направлению 04.06.01 Химические науки (специальность 1.4.3 Органическая химия, приказ о зачислении в аспирантуру №76-асп от 9 сентября 2019 года).

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано НИОХ СО РАН в 2025 г. Зубричева Д.В. сдала кандидатские экзамены по двум специальностям 1.4.3 – Органическая химия и 1.4.2 – Аналитическая химия.

Тема диссертационной работы Зубричевой Д.В. утверждена на заседании Ученого Совета НИОХ СО РАН (протокол № 15326-04-15/404 от 20.09.2019), уточненное название после апробации и доработки – 28.10.2025 (протокол № 15326-03-13/824 от 28.10.2025).

Научный руководитель – к.х.н. Тихова Вера Дмитриевна, занимает должность заведующего Лабораторией микроанализа НИОХ СО РАН.

Научный консультант – д.х.н., проф. Ткачев Алексей Васильевич, заведующий Лабораторией терпеновых соединений НИОХ СО РАН.

Отзыв рецензента к.х.н., с.н.с Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН Цыганковой Альфии Рафаэльевны – положительный.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Диссертационная работа Зубричевой Д.В. посвящена исследованию экстракционных свойств новых полигетероатомных терпенсодержащих лигандов и их селективности по отношению к благородным металлам с применением метода атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой. Показано, что четыре различных класса полигетероатомных терпенсодержащих производных (альфа-аминоксимонов, аза-оксатерпеновых макроциклов, D2-симметричных макроциклов, дипинодиазафлуоренов) селективно и эффективно экстрагируют Pd (Е до 99%) и Au (Е до 70%) из кислых водных растворов, содержащих ионы благородных и 3d-переходных металлов, с использованием следующих установленных оптимальных параметров: время экстракции – 10 минут, рН – 1.2, соотношение фаз – 0.2, разбавитель – хлороформ, концентрация лиганда – 0.6 мг/мл). Импрегнирование углеродных твердых носителей хелатором альфа-аминоксимонового ряда позволяет перейти к экстракции в системе «жидкость-твердое», при этом время экстракции увеличивается в 3 раза для достижения той же эффективности, что и в системе «жидкость-жидкость». Экстракционные свойства исследованных лигандов дают возможность использовать их для высокоэффективного извлечения Pd из реальных объектов – использованных Pd-катализаторов. Расчетные и квантово-химические методы позволяют выявить формы соединений Pd и Au с исследуемыми лигандами, устойчивые в органической и водной фазе, подтверждая или исключая возможные механизмы экстракции.

Актуальность темы

Благородные металлы (золото, серебро и платиноиды) имеют огромное значение для человечества. Кроме использования в ювелирном и монетном деле, благородные металлы имеют множество важнейших применений в микроэлектронике, для изготовления специальной аппаратуры, промышленных катализаторов, мембран в водородных технологиях, электротехнике и медицинских технологиях. Природные ресурсы для этих металлов ограничены, но спрос на них со стороны промышленности постоянно увеличивается. Истощение природных запасов благородных металлов критически опасно, потому что эти металлы используются во многих ключевых для обеспечения жизнедеятельности технологических приложениях.

Роль металлов платиновой группы (МПГ) и золота в современных отраслях промышленности очень высока, а сами эти металлы являются практически незаменимыми в связи с их уникальными физическими и химическими свойствами, такими как каталитическая активность, электрическая и теплопроводность, стабильность при высоких температурах и химическая стойкость. Высокий спрос и исчезающие запасы во всем мире вызывают потребность в поисках новых способов их получения, в частности, переработки отработанных катализаторов, отходов электронной промышленности, солнечных батарей и других продуктов, годных для вторичной переработки.

Гидрометаллургическое извлечение благородных металлов из руд или промышленных отходов различного происхождения приводит к образованию сильноокислых растворов сложных смесей, содержащих такие ионы переходных металлов как Ag(I), Hg(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Cr(III). Селективное извлечение Au, Pd или Pt из такой матрицы является довольно сложной задачей, а наиболее эффективным и распространенным методом является экстракция с использованием органических растворителей. Однако, идеальные – доступные, безопасные и универсальные – экстрагенты все еще не найдены, поэтому поиск таких соединений актуален и необходим.

Научная новизна работы

Терпенсодержащие лиганды были впервые применены для экстракции ионов благородных элементов. Применение природных терпенов как продуктов переработки возобновляемого растительного сырья, с одной стороны, обеспечивает практически неиссякаемую сырьевую базу для получения перспективных реагентов, а с другой стороны, обеспечивает повышенную гидрофобность получаемым реагентам (лигандам) и комплексам за счет включения в структуру объемных углеводородных структурных

фрагментов, что имеет решающее значение для эффективного извлечения благородных металлов из водных растворов.

Данные лиганды нового типа также впервые были успешно использованы при экстракционном извлечении Pd из промышленного катализатора, а также при экстракции в системе жидкость – твердое. Импрегнирование терпенсодержащих экстрагентов на твердых носителях позволяет экстрагировать металлы платиновой группы без применения небезопасных органических разбавителей.

Объяснение полученных экспериментальных данных по экстракционному извлечению МПГ при помощи квантово-химических расчетов является также относительно новым направлением исследования.

Теоретическая и практическая значимость работы

Квантово-химические расчеты (DFT и HF) с оптимизацией геометрии лигандов, их протонированных форм и комплексов с учетом влияния растворителя позволяют применять их для прогнозирования экстракционных экспериментов, а также для объяснения полученных результатов по извлечению Pd и Au. Так при помощи расчетов было объяснено большее процентное извлечение Pd по сравнению с Au, наблюдаемое экспериментально.

Полученная в ходе данного исследования информация об извлечении МПГ из хлоридных сред может послужить основой для дальнейшей разработки методик выделения и разделения МПГ из различных объектов (отработанных и неотработанных катализаторов, руд и т.д.). Установленные оптимальные экстракционные параметры часто позволяют достигать количественного (> 99 %) извлечения Pd и высоких процентных извлечений Au (в среднем 60 – 80 %). Важно, что Pd(II) и Au(III) извлекаются совместно и отдельно от металлов 3d-переходного ряда (Cr(VI), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) и других ионов благородных элементов (Ru(III), Ir(III)), что говорит о высокой селективности и эффективности применяемых экстракционных реагентов.

Был сделан переход от экстракции в системе жидкость – жидкость к системе жидкость – твердое. Для этого бис(альфа-аминооксим) на основе альфа-пинена с был импрегнирован на различные углеродные носители и показал свою эффективность в извлечении Pd(II) и Au(III) из смеси с ионами металлов 3d-переходного ряда и ионами остальных благородных металлов. Важно отметить, что в этом случае не используются токсичные органические разбавители, т.е. данный вариант экстракции безопасен, прост и удобен, что делает его перспективным при производстве и переработке МПГ.

Методология и методы исследования

Методология экстракции в системе жидкость – жидкость включает в себя перемешивание в плоскодонной колбе на магнитной мешалке водного раствора ионов металлов с раствором терпенсодержащего лиганда в хлороформе.

Методология экстракции в системе жидкость – твердое включает в себя аналогичное перемешивание на магнитной мешалке водного раствора ионов металлов с твердым углеродным сорбентом или углеродным сорбентом с импрегнированным на него терпеновым соединением.

Реэкстракция в системе жидкость – жидкость и жидкость – твердое проводилась аналогичным экстракции способом с использованием солянокислых растворов тиомочевины.

Экстракционное извлечение Pd из промышленных катализаторов Pd/ γ -Al₂O₃ и Pd/C при помощи терпеновых лигандов проводилось так, как описано выше, после предварительного озоления Pd/C и разложения при нагревании на плитке с царской водкой обоих катализаторов.

Для определения содержания ионов металлов в водной фазе «до» и «после» экстракции использовали атомно-эмиссионную спектрометрию с микроволновой плазмой (Agilent Technologies, модель 4100).

Для квантово-химических расчетов использовалась программа ORCA 4_1_0. ChemBio3D Ultra применялась для построения первичных моделей исходных лигандов, их протонированных форм и комплексов с Pd(II) и Au(III).

Соответствие специальности 1.4.2 – Аналитическая химия (химические науки)

Диссертационная работа соответствует п. 2. «Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектрометрия, хроматография, рентгеновская спектрометрия, масс-спектрометрия, ядернофизические методы и др.), п. 8 «Методы маскирования, разделения и концентрирования» паспорта специальности 1.4.2 Аналитическая химия.

Степень достоверности.

Высокая достоверность полученных результатов обеспечена тщательностью выполнения экспериментов и использованием современных аналитических методов исследования. Достоверность результатов подтверждается независимой экспертизой опубликованных материалов в рецензируемых научных изданиях и апробацией на российских и международных конференциях.

Полнота опубликования результатов.

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в научных изданиях, рекомендованных ВАК и входящих в базы научного цитирования РИНЦ, Web of Science и Scopus (в том числе, 3 статьи в зарубежных журналах). Результаты работы доложены на конференциях различного уровня и опубликованы в 6 сборниках тезисов докладов.

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Tkachev A.V., Agafontsev A.M., Zubricheva D.V., Bagryanskaya I.Y., Tikhova V.D. **Chiral hybrid aza-oxa-terpene-based macrocycles as selective extractants for Pd(II) and Au(III)** // Tetrahedron. 2024. V.156. 133921:1-15. DOI: 10.1016/j.tet.2024.133921
2. Зубричева Д.В., Бизяев С.Н., Петракова С.Ю., Тихова В.Д., Ткачев А.В. **Аминооксимы терпенового ряда на твердых носителях как селективные экстрагенты золота и палладия** // Химия в интересах устойчивого развития. 2024. Т.32. №4. С.495-501. DOI: 10.15372/khur2024581
3. Зубричева Д.В., Васильев Е.С., Бизяев С.Н., Тихова В.Д., Ткачев А.В. **Дипиноподиазафлуорены как реагенты для селективной экстракции палладия, золота и рутения** // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах.. 2023. Т.510. №1. С.35-39. DOI: 10.31857/S2686953522600362
4. Zubricheva D.V., Bizyaev S.N., Tikhova V.D., Tkachev A.V. **New reagents for selective extraction of Pd(II) and Au(III) from acidic media** // New Journal of Chemistry. 2023. V.47. N33. P.15543-15552. DOI: 10.1039/d3nj02061d
5. Bizyaev S.N., Gatilov Y.V., Zubricheva D.V., Tikhova V.D., Tkachev A.V. **A New Type of Terpene-Based D2-Symmetric Macrocycles, Capable of Selectively Extracting Au, Pd and Pt from Complex Mixtures** // ChemistrySelect. 2022. V.7. N22. DOI: 10.1002/slct.202201263

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

Основные результаты работы представлены на 6 российских и международных конференциях:

XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2021);

XI Всероссийской научной конференции и школа «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Новосибирск, 2021);

Всероссийской молодежной научной школе-конференции «Актуальные проблемы органической химии» (Шерегеш, 2022);

IV съезде аналитиков России (Москва, 2022);

IV Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Ольгинка, 2023).

XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2024» (Санкт-Петербург, 2024).

Личный вклад соискателя.

Представленные в работе экспериментальные результаты получены автором или при его непосредственном участии. Соискателем осуществлены поиск, анализ и обобщение научной литературы по теме диссертации, планирование и проведение всех химических экспериментов, квантово-химические расчеты. Автором внесен существенный вклад в формирование общего направления работы и подготовку научных публикаций по теме исследования. Соискатель участвовал в подготовке всех публикаций к печати и представлял доклады по теме работы на научных конференциях. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Во время выполнения диссертационной работы Зубричева Д.В. проявила себя самостоятельным и квалифицированным исследователем.

Зубричева Д.В. являлась исполнителем бюджетного проекта по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук «Высокотехнологическая аналитическая платформа для исследований в области химической экологии, фармакогнозии, фитохимии, клинической и экспериментальной медицины и для обеспечения экологической, фармацевтической и продовольственной безопасности» №122040400029-2 (FWUE-2022-0005) (руководитель НИР д.х.н., проф. Ткачев А.В.), являлась исполнителем проекта Российского научного фонда совместно с Правительством Новосибирской области №23-23-10043 «Новые реагенты и материалы для извлечения благородных металлов» (руководитель д.х.н., проф. Ткачев А.В.)

Факт соответствия /несоответствия диссертации Критериям, установленным в соответствии с Федеральным законом от 23.08.1996 № 127-ФЗ «О науке и государственной научно-технической политике»: соответствует.

Диссертационная работа **«Новые полигетероатомные терпенсодержащие соединения как перспективные экстрагенты для извлечения благородных металлов»** Зубричевой Дарьи Владиславовны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Заключение принято на заседании Объединенного научного семинара Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН 20 ноября 2025 г.

Присутствовало на заседании 40 человек__, в том числе 19 кандидатов наук и 6 докторов наук. Результаты голосования: «за» – 40 человек__, «против» – 0, «воздержалось» – 0, протокол №10 от 20.11.2025 года.

Председатель семинара,

Заместитель директора НИОХ СО РАН

По научной работе

к.х.н.,



Морозов Д.А.

Секретарь семинара,

к.х.н.



Оськина И.А.

20.11.2025 г.