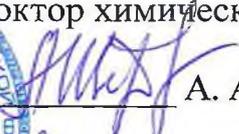


УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке
РХТУ им. Д.И. Менделеева,

доктор химических наук


А. А. Щербина

» ноября 2018 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

**о диссертационной работе Макарычевой Александры Игоревны
«Физико-химические свойства новых хроматографических материалов
на основе силохрома с внутриклеточными соединениями
переходных металлов и азот-, кислородсодержащих органических лигандов»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – Физическая химия**

Модифицированные оксиды с поверхностным слоем органических соединений находят широкое применение в различных областях современной науки и техники, в том числе в хроматографии. Создание сорбентов, модифицированных комплексными соединениями металлов, и изучение их физико-химических свойств является одним из важнейших направлений исследования в области поверхностно-модифицированных материалов. Интерес к хроматографическим сорбентам, содержащим комплексные соединения хелатного типа, вызван спецификой химической природы слоя модификатора, а также возможностью целенаправленного регулирования взаимодействий сорбат–сорбент в процессе хроматографического разделения и сорбционного концентрирования. Способность комплексных соединений к изменению характеристик удерживания различных классов органических соединений по сравнению с исходным носителем обусловлена физической адсорбцией и формированием центров, склонных к специфическим межмолекулярным взаимодействиям. Поэтому получение хелатсодержащих газохроматографических

сорбентов невозможно без детального изучения физико-химических процессов на их поверхности. В связи с этим диссертационная работа Макарычевой А. И., цель которой заключалась в установлении факторов, позволяющих регулировать хроматографические, сорбционные свойства и термодинамические характеристики адсорбции органических соединений для материалов на основе Силохрома С-80, модифицированного 8-оксихинолинатами, 1-фенилазо-2-нафтолатами, 2-нитрозо-1-нафтолатами и бигуанидными комплексными соединениями кобальта (II,III), никеля (II) и меди (II), является **актуальной**.

Достижение поставленной цели позволило получить следующие результаты, обладающие **научной новизной**:

– получены новые сорбенты на основе Силохрома С-80, модифицированного комплексными соединениями Co(II, III) , Ni(II) и Cu(II) с различными кислород- и азотсодержащими бидентатными органическими лигандами (8-оксихинолин, 1-фенилазо-2-нафтол, 1-нитрозо-2-нафтол, N^1 -диметилбигуанид, N^1 -изобутилбигуанид, N^1 -морфолинилбигуанид, N^1 -н-пропилбигуанид), и проведено исследование кислотно-основного состояния их поверхности, площади удельной поверхности и пористости, хроматографической полярности и селективности с помощью комплекса методов физико-химического анализа;

– модифицирование Силохрома С-80 8-оксихинолинатами металлов приводит к закреплению на поверхности сорбента льюисовских кислотных центров, а также двух новых типов сильных основных центров (O- и N-содержащих), отличных по свойствам от центров исходного носителя;

– экспериментально установлено, что на хроматографические характеристики материалов (времена удерживания, термодинамические параметры адсорбции соединений, полярность, селективность и др.) оказывает влияние природа металла-комплексообразователя в ряду сорбентов $\text{C-80} + \text{M(Oxh)}_2$;

– для силохромов, модифицированных хелатами с более объемными 1-фенилазо-2-нафтольными лигандами, определяющее влияние на хроматографическую полярность оказывает пространственное строение модификатора, в ряду плоских бигуанидных комплексов – объем N^1 -заместителей в структуре лигандов;

– показана возможность применения сорбентов C-80 + Co(SudanI)₂ и C-80 + Ni(Oxh)₂ для разделения смесей легких предельных и непредельных углеводородов; Co(Oxh)₂ и Ni(Oxh)₂ обеспечивают максимальную селективность разделения внутри гомологического ряда аренов; Ni(Oxh)₂, Co(SudanI)₂, Ni(SudanI)₂ и КС 3 – карбонильных соединений;

– для новых хелатсодержащих материалов впервые определены сорбционные характеристики (объем до проскока, объем удерживания, сорбционная емкость), свидетельствующие о возможности эффективного использования полученных модифицированных силихромов для сорбционного концентрирования летучих органических соединений из водных объектов.

Практическая значимость работы заключается в создании сорбентов для селективного разделения смесей легкокипящих насыщенных и ненасыщенных углеводородов состава C₁–C₄, многокомпонентных смесей ароматических и полиароматических углеводородов и карбонильных соединений методом газо-адсорбционной хроматографии, а также для сорбционного концентрирования органических соединений из водных объектов (в частности при экологическом мониторинге снежных отложений) методом динамической газовой экстракции.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы и четырех приложений. Материалы диссертации изложены на 185 страницах.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, приведены **положения, выносимые автором на защиту**.

В **первой главе**, являющейся литературным обзором, рассмотрены основные типы существующих кремнеземных сорбентов для хроматографии, сведения о строении и свойствах комплексных соединений кобальта, никеля и меди с некоторыми азот- и кислородсодержащими лигандами, области применения хелатсодержащих материалов.

Вторая глава посвящена описанию методики получения хелатсодержащих сорбентов, а также условий и методов их физико-химического исследования. Представленная совокупность методов обеспечивает достоверность результатов диссертационного исследования и их высокую информативность.

В **третьей главе** исследованы некоторые физико-химические свойства Силохрома С-80, модифицированного комплексными соединениями переходных металлов. Методами ИК-, КР-спектроскопии, растровой электронной микроскопии изучены модифицирующие добавки на поверхности носителя. Исследована текстура поверхности, показано, что при нанесении хелатов уменьшается удельная поверхность и пористость сорбента. Модифицирование поверхности SiO_2 предложенными комплексами Co(II) , Ni(II) и Cu(II) позволяет получить термически стабильные материалы, пригодные для высокотемпературных хроматографических анализов.

В **четвертой главе** рассмотрено влияние 8-оксихинолинов металлов на кислотно-основные свойства поверхности силохрома. Установлено, что 8-оксихинолиновые модификаторы взаимодействуют с силанольными группами на поверхности носителя посредством образования водородных связей. Полученные хелатсодержащие материалы характеризуются присутствием на поверхности новых для силохрома О- и N-содержащих основных центров, а также льюисовских кислотных центров M^{2+} . Показано, что наибольшей доступностью основных центров характеризуются материалы $\text{C-80} + \text{Co(Oxh)}_2$ и $\text{C-80} + \text{Ni(Oxh)}_2$.

Пятая глава диссертационной работы посвящена характеристике хроматографических свойств новых сорбентов. Показано, что модифицирование Силохрома С-80 комплексными соединениями переходных металлов с азот- и кислородсодержащими органическими лигандами приводит к изменению его хроматографической полярности и селективности. Наиболее сильное влияние предложенные модификаторы оказывают на удерживание электронодонорных органических соединений. Установлено, что суммарная хроматографическая полярность зависит от металла-комплексобразователя в ряду: $\text{C-80} + \text{Ni(Oxh)}_2 < \text{C-80} + \text{Co(Oxh)}_2 < \text{C-80} + \text{Cu(Oxh)}_2$. В ряду содержащих 1-фенилазо-2-нафтольные

комплексы материалов полярность снижается при переходе от плоских комплексов Ni(II) и Cu(II) к тетраэдрическому для Co(II): $C-80 + Ni(SudanI)_2 > C-80 + Cu(SudanI)_2 > C-80 + Co(SudanI)_2$. В случае использования модификаторов с высокополярными нитрозо-группами в составе $M(2-nqo)_n$ хроматографическая полярность не зависит от природы металла-комплексобразователя, а в ряду плоских бигуанидных комплексов Ni(II) и Cu(II) максимальное изменение полярности обеспечивают модификаторы с более объемными N^1 -заместителями: $C-80 > C-80 + KC 3 > C-80 + KC 1 > C-80 + KC 4 \approx C-80 + KC 2$.

В шестой главе представлены области практического применения новых хелатсодержащих сорбционных материалов. Полученные сорбенты эффективны при решении широкого круга задач газо-адсорбционной хроматографии, включающих разделение легких насыщенных и ненасыщенных углеводородов C_1-C_4 , совместное определение алкилзамещенных бензолов и полиароматических углеводородов, а также для сорбционного концентрирования летучих органических соединений из водных объектов методом динамической газовой экстракции.

Результаты диссертации опубликованы в 12 печатных работах, в том числе в 3 статьях в изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, в 3 статьях, опубликованных в периодических изданиях, индексируемых международными базами данных Scopus и Web of Science, и апробированы в виде докладов на российских и международных конференциях.

Автореферат диссертации отражает основное содержание диссертации, полученные результаты теоретически и экспериментально обоснованы и не вызывают сомнений. Таким образом, все поставленные задачи диссертационной работы решены, а полученные результаты могут быть полезны специалистам, работающим в области создания и исследования новых сорбционных материалов. Работа выполнена на высоком научном уровне, диссертация и автореферат диссертации квалифицированно оформлены, однако можно отметить следующие **вопросы и замечания**:

1. В работе утверждается, что при модифицировании силохрома имеет место «адсорбционное закрепление модификатора, молекулы которого прочно

удерживаются на носителе благодаря взаимодействиям с его функциональными группами» и «адсорбционное модифицирование Силохрома С-80 комплексными соединениями хелатного типа» (стр. 79). Однако из рис. 4.3. видно, что частицы модификаторов – комплексных соединений металлов – располагаются на внешней поверхности частиц Силохрома С-80 **в виде кристаллов размером 3×15 мкм**. Термин же «адсорбция» предполагает участие в процессе **отдельных** молекул, атомов или ионов, но не кристаллов. Здесь правильнее использовать термин «адгезионное закрепление кристаллов на поверхности».

2. Исходя из предположения об адсорбционном ^изакреплении модификатора, в работе практически все процессы, происходившие при исследованиях поверхности, рассматриваются с участием **молекул** (а не кристаллов) комплексных соединений металлов. Например, на рис. 5.13, где дано «схематическое изображение возможных взаимодействий молекулы пиридина с поверхностью силикагеля...», изображен отдельный ион металла Me^{+2} , расположенный **на поверхности носителя** и взаимодействующий с молекулой пиридина вместе с силанольной группой.

3. Учитывая тот факт, что модификаторы располагаются на поверхности в виде кристаллов, трудно также согласиться с положением, что «заметная часть электронной плотности лигандов передается на поверхность силохрома. <...> Таким образом, модифицируется не только **центр закрепления комплекса**, но и область поверхности носителя в окружении этого центра». Можно ли говорить о центре закрепления, если речь идет о кристалле, покрывающем определенную площадь поверхности носителя?

4. В тексте работы постоянно утверждается, что поверхность носителя – исходного или модифицированного – **неоднородная**, что она «состоит из частиц неправильной формы, на поверхности которых наблюдаются неоднородности в виде трещин, впадин, выпуклых наростов». Или «нанесение на поверхность Силохрома С-80 комплексных соединений приводит к снижению величины площади <...>, а также способствует повышению однородности поверхности сорбента» (стр. 83). Т.е. здесь под неоднородностью понимают дефекты (дислокации) поверхности, в то время как в теории адсорбции под

неоднородностью обычно понимают энергетическое различие ее адсорбционных центров: однородная поверхность, биографически неоднородная поверхность, индуцированно неоднородная поверхность и т.п.

5. Чересчур подробно излагаются многие хорошо всем известные теоретические положения газовой хроматографии. Так, например, можно было не приводить классификацию адсорбентов по Киселеву А. В. (стр. 15) или причины капиллярной конденсации (стр. 78). Это увеличило объем диссертации.

6. Имеются и дефекты оформления диссертации. Так, в таблице 3.6 (энергии связей) нет указания, в каких единицах выражена энергия и т.п.

Высказанные замечания носят частный характер и не затрагивают основных положений диссертационной работы и сделанных выводов. Результаты диссертации рекомендуется использовать в научно-исследовательских и образовательных организациях, занимающихся исследованиями в области создания полифункциональных материалов с прогнозируемыми свойствами для целей газовой хроматографии, сорбционного концентрирования, таких как Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, Санкт-Петербургский государственный университет (в частности – Институт химии), Московский государственный университета имени М. В. Ломоносова, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Национальный исследовательский Томский государственный университет и др.

Представленная работа «Физико-химические свойства новых хроматографических материалов на основе силохрома с внутрикомплексными соединениями переходных металлов и азот-, кислородсодержащих органических лигандов» соответствует паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия п. 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях» и п. 10 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции». Представленная работа является завершенным научным исследованием и полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о

присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (в редакции от 01.10.2018), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Макарычева Александра Игоревна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 –Физическая химия.

Материалы диссертации и отзыв на диссертацию А. И. Макарычевой рассмотрены и одобрены на расширенном заседании кафедры физической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева (протокол № 4 от 15 ноября 2018 г.).

Отзыв составлен доктором химических наук, профессором В. Ю. Конюховым.

Заведующий кафедрой физической химии
факультета естественных наук
федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева»,

доктор химических наук
(02.00.15 – Химическая кинетика и катализ),

Профессор

Конюхов Валерий Юрьевич

e-mail: volkon_1@mail.ru

тел.: (499) 978-99-37

19 ноября 2018 г.

Сведения об организации:

Почтовый адрес: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

Тел. 8 (499) 978-86-60; e-mail: post@muctr.ru;

Адрес сайта: www.muctr.ru

В. Ю. Конюхов

