

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Макарычевой Александры Игоревны
«Физико-химические свойства новых хроматографических материалов на
основе силохрома с внутрикомплексными соединениями переходных
металлов и азот-, кислородсодержащих органических лигандов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность темы диссертации

Анализ многокомпонентных смесей легколетучих органических соединений невозможен без их разделения и последующего определения. Решение данной задачи возможно с использованием метода газовой хроматографии. Газовая хроматография - один из самых динамично развивающихся методов исследования состава и определения широкого круга различных компонентов в анализируемых объектах. Эффективность хроматографического разделения веществ, в первую очередь, определяется свойствами используемой твердой фазы. В газовой хроматографии широкое распространение получили носители на основе неорганических оксидов, в частности, оксидов кремния широкого ассортимента, отличающихся различными текстурными характеристиками: диаметром частиц, размерами пор, удельной поверхностью.

Улучшение хроматографических свойств кремнезема достигается химическим или нековалентным модифицированием его поверхности различными функциональными соединениями, в том числе, металлокомплексными соединениями. Способность комплексных соединений переходных металлов хелатного типа к изменению хроматографических свойств кремнеземных сорбентов обусловлена наличием центров, способных к специфическим и/или неспецифическим межмолекулярным взаимодействиям с сорбатами различной природы.

Создание новых сорбционных и хроматографических материалов на основе кремнеземов, модифицированных металлокомплексными соединениями, остается важной практической задачей и требует комплексного изучения их физико-химических свойств.

При создании подобных материалов важным является достижение максимального сочетания положительных свойств матрицы, модифицирующего агента и способа закрепления комплексных соединений ионов металлов с лигандами различной природы на поверхности носителя.

В этой связи диссертационная работа Макарычевой А.И., посвященная синтезу и исследованию физико-химических свойств хроматографических материалов на основе силохрома с нанесенными внутрикомплексными соединениями переходных металлов (кобальта, никеля и меди) с азот- и кислородсодержащими органическими лигандами, а также их использованию для газохроматографического определения ряда органических соединений в природных объектах, *является актуальной*.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет». Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, выводов, списка из 186 использованных литературных источников, 4 приложений, изложена на 185 страницах машинописного текста, содержит 78 рисунков и 35 таблиц.

Во введении приведена актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, приведены выносимые на защиту положения.

Первая глава (литературный обзор) состоит из трех разделов. Во вступлении к литературному обзору обоснована перспективность использования в газодсорбционной хроматографии комплексных соединений ионов металлов с органическими лигандами. Приведены примеры использования металлокомплексных соединений с лигандами, преимущественно химически закрепленными на поверхности твердых носителей.

В первом разделе литературного обзора рассмотрены: природа поверхности кремнеземов, их классификация, исследование поверхности кремнезема методом ИК-спектроскопии с использованием различных молекул-зондов.

Во втором разделе приведены сведения о пространственном строении координационных соединений кобальта(II), никеля(II) и меди(II), о свойствах, используемых в работе реагентов (8-оксихинолина, 1-фенилазо-2-нафтола, 2-нитрозо-1-нафтола, бигуанида) и их комплексов с металлами.

Во третьем разделе акцентировано внимание на важность процесса предколоночного сорбционного концентрирования перед последующим хроматографическим разделением и определением легколетучих компонентов. Приведена краткая классификация типов сорбентов, используемых для предварительного сорбционного концентрирования летучих микрокомпонентов.

Несмотря на небольшой объем (по отношению к объему диссертации), литературный обзор создает благоприятное впечатление четкостью и последовательностью изложения самой необходимой информации. Соискателем проведен анализ известных подходов по модифицированию поверхности кремнеземов комплексными соединениями металлов, изучению их физико-химических свойств и использованию для газохроматографического разделения и определения ряда органических соединений.

Во второй главе описаны объекты исследования – кремнезем, как носитель, и комплексные соединения оксихинолинаты, нитрозоафтолаты, фенилазонафтолаты кобальта, никеля и меди, а также их комплексы с бигуанидными лигандами, как модификаторами поверхности кремнезема. Приведены методики синтеза данных комплексных соединений и способы модифицирования ими поверхности кремнезема, физико-химические методы исследования поверхности и нанесенных соединений: ИК-, КР-, растровая электронная, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопии, термический анализ, адсорбционная порометрия, подробные методики расчета и измерения основных физико-химических характеристик сорбентов.

Третья глава посвящена описанию экспериментальных данных по исследованию сорбентов с поверхностными комплексами металлов с органическими лигандами физико-химическими методами. ИК-, КР-спектроскопией установлено образование координационных связей между центральным ионом металла-комплексобразователя и донорными атомами лигандов. Методом растровой электронной микроскопии показано равномерное расположение кристаллов комплексов металлов на поверхности кремнезема. Методами энергодисперсионного рентгеновского микроанализа и элементного анализа определено содержание основных элементов поверхностных соединений. Методами термического анализа определена термическая устойчивость комплексных соединений. Приведены данные по исследованию характеристик исходного и модифицированного кремнезема методом низкотемпературной адсорбции азота.

В четвертой главе приведены результаты исследования (на примере оксихинолинатов металлов) кислотно-основных свойств силохрома, поверхностно-модифицированного δ -оксихинолинатами металлов, методом ИК-спектроскопии с использованием молекул-зондов (CO , CDCl_3). Сделано заключение, что предложенный вариант модифицирования приводит к закреплению на поверхности силохрома O- и N-содержащих основных центров.

Пятая глава посвящена исследованию хроматографических свойств хелатсодержащих силихромов. На основе первичных хроматографических данных для представителей различных классов органических сорбатов рассчитаны приведенные времена и объемы удерживания, индексы Ковача, относительные времена удерживания и коэффициенты емкости. Хроматографическую полярность оценивали по модифицированной системе Поршнайдера (Мак-Рейнольдса), а также с использованием модели сольватационных параметров Абрахама. На основе линейных температурных зависимостей констант Генри проведен расчет термодинамических характеристик адсорбции: дифференциальных молярных теплот адсорбции и изменений стандартных дифференциальных молярных энтропий.

В шестой главе приведены примеры практического применения синтезированных материалов для решения прикладных задач аналитической газовой хроматографии, а именно, определения в природных объектах органических соединений, в том числе с их предварительным концентрированием.

Научная новизна и достоверность полученных результатов

На основании систематического исследования физико-химических свойств сорбентов на основе Силохрома С-80, модифицированного хелатами кобальта(II,III), никеля(II) и меди(II) с кислород- и/или азотсодержащими органическими лигандами, показано, что варьирование природы металла и лиганда в составе модификатора приводит к изменению характеристик адсорбции, полярности и селективности по отношению к органическим соединениям различных классов.

Впервые, на примере комплексных соединений переходных ионов металлов с 8-оксихинолином, экспериментально установлено влияние природы металла-комплексобразователя на хроматографические характеристики сорбционных материалов, на примере комплексов с 2-фенилазо-1-нафтолом – влияние их пространственной структуры, а на примере бигуанидных комплексов – объема заместителя в молекуле лиганда.

Определены термодинамические характеристики 23 органических соединений различных классов и оценены возможности их хроматографического разделения.

Показана возможность использования разработанных материалов в качестве сорбентов для предварительного сорбционного концентрирования органических соединений перед их последующим газохроматографическим определением.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Эксперимент выполнен на высоком уровне с использованием современных физико-химических методов исследования: ИК и КР-спектроскопии, электронной микроскопии. Состав закрепленных на поверхности кремнезема комплексов металлов подтвержден данными элементного и рентгеновского микроанализа, а их термическая устойчивость – данными термического анализа. Объем проведенных исследований соответствует поставленным целям и достаточен для обоснования выносимых на защиту положений. Примененные приборы, реактивы, методы исследования, в целом, адекватны намеченной цели и задачам. Достоверность приведенных в работе теоретических расчетов подтверждена практическими результатами при определении различных классов органических соединений.

Практическая значимость работы

Предложены сорбенты на основе кремнезема Силохром С-80 с нековалентно закрепленными на его поверхности комплексными соединениями никеля(II), кобальта(II,III) и меди(II) с оксихинолиновыми, фенилазонафтольными, нитрозонафтольными и бигуанидными лигандами для газохроматографического определения ненасыщенных и насыщенных углеводородов, ароматических, полиароматических и карбонильных соединений.

Сформулированы предложения по выбору сорбентов с поверхностными металлокомплексными соединениями для газохроматографического разделения различных классов органических соединений и их сорбционному концентрированию для решения практических задач.

Предложена комбинированная методика сорбционно-газохроматографического определения органических соединений с использованием разработанных сорбентов, включающая предварительное сорбционное концентрирование летучих органических соединений методом твердофазной экстракции в динамическом режиме, десорбцией и последующим их газохроматографическим определением. Методические подходы продемонстрированы при анализе снеготалых вод г. Томска.

Обоснованность положений, выносимых на защиту, и выводов по работе

Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, имеют научную новизну, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы по каждой главе соответствуют ее содержанию, а общие выводы по работе соответствуют содержанию диссертации, базируются на большом

экспериментальном материале и не противоречат имеющимся литературным данным.

Значение результатов диссертации для науки и производства

Полученные в диссертационной работе Макарычевой А.И. результаты имеют теоретическое и практическое значение для развития научных исследований в области создания и исследования новых сорбционных материалов для газовой хроматографии на основе кремнезема с нанесенными на его поверхность комплексными соединениями ионов металлов с органическими лигандами. Соискателем предложены подходы к систематическому исследованию физико-химических свойств новых газохроматографических сорбентов, выработаны рекомендации по применению синтезированных сорбентов с поверхностными комплексами никеля(II), кобальта(II,III) и меди(II) для разделения различных классов органических соединений, обоснован выбор сорбентов с определенными металлокомплексными соединениями для практического использования при определении различных классов органических соединений в природных объектах. Разработанные методические подходы к сорбционно-хроматографическому определению органических соединений в природных водах могут быть успешно реализованы в лабораториях, занимающихся контролем загрязнения природных вод.

По материалам диссертации опубликовано 6 статей: 3 в журналах и 3 в материалах конференций, 5 из которых входят в базы цитирования Scopus и Web of science. Результаты работы доложены на конференциях различного уровня и опубликованы в 6 тезисах докладов.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы. Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям; работа логично изложена и аккуратно оформлена.

В работе приведен большой объем экспериментальных, теоретических данных и их обстоятельная интерпретация, однако по материалу диссертации следует сделать некоторые замечания:

1. Недостаточно обоснован выбор ионов металлов и реагентов для синтеза комплексных соединений с целью их использования в качестве модификаторов поверхности кремнезема Силохром С-80. Реагенты относятся к различным классам. В составе комплексного соединения с 2-нитро-1-нафтолом кобальт находится в степени окисления +3, а медь в

комплексе с 8-оксихинолином, как это следует из данных, приведенных на стр. 84 диссертации, в степени окисления +1. Хроматографические свойства (полярность, селективность и т.п.) комплексных соединений с одним и тем же лигандом и центральным ионом металла-комплексообразователя в степени +3 или +1 отличаются от свойств комплексов, в которых ион металла находится в степени окисления +2. Однако, в тексте диссертации данный вопрос не рассматривается.

2. По результатам исследования кислотно-основных центров на поверхности сорбентов возникает ряд закономерных вопросов. **Первый.** Как следует из данных, полученных методом электронной микроскопии и приведенных в Главе 3, модификаторы «находятся на поверхности носителя (кремнезема) в виде частиц различной формы»: «призматических ограненных частиц, игольчатых кристаллов, вытянутых прямоугольных призм и чешуек», т.е. в виде кристаллов. Поскольку модификаторы расположены на поверхности кремнезема в виде кристаллов, то доступные кислотно-основные центры могут находиться только на поверхности кристаллов, поэтому их количество напрямую не связано с общим количеством нанесенного модификатора, а связано с площадью поверхности самих кристаллов. Поэтому рассчитывать количество льюисовских кислотных центров в количестве 115 ммоль/г (стр. 86 диссертации) и протонноакцепторных центров атомов азота и кислорода в количестве 230 ммоль/г каждого (стр. 90 диссертации) на основании данных элементного анализа вряд ли правомочно. «Теоретически» это возможно, но при условии, что модификаторы равномерно (в виде монослоя молекул) расположены на поверхности. Однако, **Второй.** На стр. 87 в таблице 4.1 приведены концентрации кислотных центров исходного и модифицированного Силохрома С-80, определенные по адсорбции СО. Концентрация свободных силанольных групп на поверхности модифицированных силохромов меньше, чем у немодифицированного кремнезема. Чем обусловлено, что для сорбентов, модифицированных оксихинолинатами кобальта, наблюдается наименьшее значение концентрации свободных силанольных групп? Если большим количеством модификатора на поверхности, то почему это не оказывает влияния на концентрацию льюисовских кислотных центров? **Третий.** На стр. 89 в таблице 4.2 приведены концентрации основных центров, связанных с оставшейся свободной от модификаторов поверхностью носителя (осн.ц. 1), определенные по адсорбции CDCl_3 . Приведенные значения концентрации осн.ц. 1 для сорбентов с оксихинолинатными комплексами металлов значительно больше (в разы), чем для немодифицированного Силохрома

C-80. Аномальное увеличение концентрации основных центров, связанных с оставшейся свободной от модификаторов поверхностью носителя (осн.ц. 1), приведенное в табл. 4.2, вряд ли можно объяснить тем, что «основной центр хелатного модификатора сообщает близлежащим силоксановым группам часть электронной плотности, оказывая влияние на силу основных центров поверхности». На силу, вероятно, может, но не на их концентрацию. В этой же таблице приведены суммарные значения основных центров сорбентов с оксихинолинатами металлов. Для поверхности, модифицированной оксихинолинатами меди, это значение меньше на треть по сравнению с оксихинолинатами других металлов. С чем связано такое различие?

3. При описании хроматографических свойств сорбентов отсутствует корреляция между приведенными временами удерживания (табл. 5.1) и индексами Ковача (табл. 5.2) для пиридина, 1-нитропропана и бутанона-2 при использовании в качестве сорбента силохрома, модифицированного комплексами оксихинолинатов металлов. Индексы удерживания практически одинаковы, а времена удерживания отличаются в два-три раза. Приведенные (табл. 5.1) и относительные (табл. 5.5) времена удерживания бутанона-2 не коррелируют между собой.
4. На приведенных на рис. 6.7 (стр. 140 диссертации) выходных кривых отсутствует область, при которой C/C_0 близко к 0, т.е. область полного извлечения компонентов и выход чистого газа-носителя до точки «проскока». При первых же миллилитрах пропущенного газа со скоростью 30 мл/мин наблюдается увеличение C/C_0 , что свидетельствует о неполноте сорбции бензола, хлороформа, ацетона и этилацетата. Поэтому возникает ряд вопросов, а именно: как контролировалась полнота сорбции органических соединений при их концентрировании в динамическом режиме; и как проверялась правильность результатов определения органических соединений, приведенных в табл. 6.4 диссертации?

Сделанные замечания не являются принципиальными и не снижают общей положительной оценки диссертации. Поставленная цель достигнута, а задачи исследования – выполнены. В работе представлен большой объем экспериментальных и теоретических данных, грамотная интерпретация которых подтверждает обоснованность выводов и свидетельствует о высоком научном уровне представленной к защите работы.

Диссертационная работа Макарычевой А.И. представляет законченную научно-квалификационную работу на актуальную тему, содержащую большой экспериментальный и теоретический материал, проработки научной

новизны и практической значимости, в которой, на основании выполненных автором исследований, решены задачи получения сорбентов для газовой хроматографии на основе кремнезема с нековалентно закрепленными комплексными соединениями никеля(II), кобальта(II,III) и меди(II) с 8-оксихинолином, 2-нитрозо-1-нафтолом, 1-фенилазо-2-нафтолом и бигуанидными лигандами, а также их практического применения для газохроматографического разделения и определения различных классов органических соединений.

По объему, актуальности, уровню научных и практических результатов представленная диссертационная работа «Физико-химические свойства новых хроматографических материалов на основе силохрома с внутрикомплексными соединениями переходных металлов и азот-, кислородсодержащих органических лигандов» соответствует критериям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Макарычева Александра Игоревна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Старший научный сотрудник
научно-исследовательской части
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный
университет»,
доктор химических наук,
профессор

Лосев Владимир Николаевич

09.11.2018 г.



тел. +7(391) 206-22-22; (391) 244-86-25;

e-mail: office@sfu-kras.ru; http://www.sfu-kras.ru

660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79;

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет»