

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертационную работу 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.** Поверхностно-модифицированные материалы находят все более широкое применение в самых различных областях науки, техники и технологии благодаря возможности регулирования и прогнозирования их свойств. Так, пористые материалы на основе оксидов кремния и алюминия, модифицированные неорганическими солями, наночастицами металлов, комплексными соединениями металлов, применяются в качестве катализаторов, оптических сенсоров, адсорбентов для газовой хроматографии.

В диссертационной работе Макарычевой А. И. в рамках указанной проблемы выполнены экспериментальные исследования поверхностно-модифицированных материалов на основе кремнеземного адсорбента – носителя Силохрома С-80 и хелатов кобальта, никеля и меди с азот- и кислородсодержащими органическими лигандами (8-оксихинолин, 1-фенилазо-2-нафтол, 1-нитрозо-2-нафтол, N<sup>1</sup>-диметилбигуанид, N<sup>1</sup>-изобутилбигуанид, N<sup>1</sup>-морфолинилбигуанид, N<sup>1</sup>-н-пропилбигуанид). Эти комплексные соединения отличаются высокой термической стабильностью, хорошей адгезией к полярному адсорбенту, а также способностью к проявлению различных видов межмолекулярных взаимодействий с органическими соединениями разных классов при их адсорбции из газовой фазы. Отсутствие достаточного количества данных о характере изменения структурных, кислотно-основных, сорбционных и хроматографических

свойств хелатсодержащих силохромов в зависимости от состава и строения хелатного модификатора и обоснованных выводов о диапазоне возможностей направленного изменения свойств таких материалов определяет необходимость их систематического исследования. В связи с вышеизложенным диссертационная работа Макарычевой А. И. является **актуальным** исследованием в области физической химии поверхностных и сорбционных явлений и процессов разделения. Актуальность работы подтверждается тем, что она выполнялась в рамках государственного задания Минобрнауки РФ по проекту № 4.9607.2017/8.9 «Комплексное исследование процессов получения, структурных характеристик и функциональных свойств новых сорбционных и оптически активных неорганических, органических и органонеорганических веществ и материалов».

**Структура работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы и четырех приложений.

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость результатов, изложены положения, выносимые на защиту.

Изложению экспериментального материала и его обсуждению предшествует обзор литературы (**глава 1**). Эта глава посвящена анализу состояния исследований по модифицированным кремнеземным адсорбентам, в том числе по металлосодержащим адсорбентам. Представлен обзор работ по строению и свойствам комплексных соединений переходных металлов с кислород- и азотосодержащими органическими лигандами, отмечена перспективность использования хелатов переходных металлов с указанными лигандами для газохроматографического разделения и для сорбционного концентрирования летучих органических соединений в условиях газовой экстракции. В главе 1 обсуждена литература за период с 1970 по 2017 г.г.

**Во второй главе** описаны методики синтеза комплексных соединений, изложен способ получения сорбентов на основе Силохрома С-80, адсорбционно модифицированного хелатами кобальта (II, III), никеля (II) и меди (II) с азот- и кислородсодержащими органическими лигандами. Описаны физико-химические методы исследования: термогравиметрический анализ, энергодисперсионный микроанализ и растровая электронная микроскопия поверхности, рентгенофлуоресцентный анализ, элементный анализ, ИК-, КР-спектроскопия, ИК-спектроскопия адсорбированных молекул, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, адсорбционная порометрия, газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия, установка для сорбционного концентрирования ЛОС и расчета сорбционной емкости исследуемых материалов.

**В третьей главе** представлены экспериментальные данные, полученные при изучении физико-химических свойств хелатов металлов и хелатсодержащих сорбентов. Синтезированные комплексные соединения Со (II, III), Ni (II) и Cu (II) и сорбенты на их основе исследованы методами ИК-, КР – спектрометрии, элементного и термического анализа и показана близость строения комплексов в объемной фазе и на поверхности Силохрома С-80. Изучены структурные характеристики полученных сорбционных материалов: площадь удельной поверхности и пористость. Методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа установлено равномерное распределение хелатных комплексов на поверхности Силохрома С-80. Сделали вывод о том, что полученные сорбционные материалы можно отнести к мезопористым адсорбентам.

Результаты исследования кислотно-основных свойств поверхности силохромов, модифицированных 8-оксихинолинатами металлов, представлены в **четвертой главе**. Исследования проведены методом ИК-спектроскопии адсорбируемых молекул - зондов (СО и  $\text{CDCl}_3$ ). Изученные сорбенты характеризуются присутствием на поверхности Льюисовских кислотных центров ( $\text{M}^{2+}$ ), а также О- и N-содержащих основных центров,

причем наибольшей доступностью последних характеризуются сорбенты на основе 8-оксихинолинов – С-80 + Co(Oxh)<sub>2</sub> и С-80 + Ni(Oxh)<sub>2</sub>.

**Пятая глава** посвящена результатам исследования хроматографических свойств модифицированных материалов и их обсуждению. Установлено, что модифицирование Силохрома С-80 комплексными соединениями приводит к изменениям его условной хроматографической полярности. Суммарная хроматографическая полярность возрастает с увеличением акцепторной способности металла-комплексообразователя в ряду: С-80 + Ni(Oxh)<sub>2</sub> < С-80 + Co(Oxh)<sub>2</sub> < С-80 + Cu(Oxh)<sub>2</sub>. 2-Фенилазо-1-нафтолатные модификаторы снижают полярность силохрома (максимально – тетраэдрический комплекс Co(II)): С-80 + Ni(SudanI)<sub>2</sub> > С-80 + Cu(SudanI)<sub>2</sub> > С-80 + Co(SudanI)<sub>2</sub>. Показано, что в ряду плоских бигуанидных комплексов хроматографическая полярность снижается с увеличением размера N<sup>1</sup>-заместителей в составе лигандов: С-80 > С-80 + КС 3 > С-80 + КС 1 > С-80 + КС 4 ≈ С-80 + КС 2.

Метод обращенной газо-адсорбционной хроматографии применен диссертантом для определения термодинамических характеристик процесса адсорбции из газовой фазы 23 соединений, относящихся к разным классам (*n*-алканов, галогензамещенных алканов, 1-нитропропана, гептена-1, ароматических углеводородов, кетонов и спиртов) на исходном Силохроме С-80 и 13 исследованных модифицированных адсорбентах на его основе. Установлено, что комплексные соединения 8-оксихинолинов, 1-фенилазо-2-нафтолатов, 2-нитрозо-1-нафтолатов и N<sup>1</sup>-замещенных бигуанидов Co, Ni и Cu, нанесенные на поверхность Силохрома С-80, снижают значение констант Генри адсорбции полярных соединений на 7–60%. Благодаря влиянию металлических центров комплексных соединений в энергию межмолекулярного притяжения аренов значения констант Генри адсорбции для них практически не изменяются. Для *n*-алканов возрастание дисперсионных взаимодействий за счет модифицирования полярного Силохрома С-80 органическими комплексными соединениями в ряде случаев

приводит к увеличению константы Генри. На основании рассчитанных из газохроматографических данных значений изменений внутренней энергии (теплоты) и энтропии при адсорбции убедительно показано, что снижение констант Генри адсорбции в условиях возрастания теплот адсорбции (вследствие увеличения вклада ориентационных, донорно-акцепторных,  $\pi$ - $\pi$  и специфических взаимодействий «адсорбат – адсорбент») обусловлено влиянием энтропийного фактора – снижением подвижности молекул адсорбатов на модифицированной поверхности. Полученный Макарычевой А. И. большой массив экспериментальных данных и их термодинамический анализ позволяют существенно расширить представления о межмолекулярных взаимодействиях «адсорбат – адсорбент» в двумерном адсорбционном слое, содержащем металлоорганические комплексные соединения с различным строением лигандов, а также предсказать пути выбора высокоселективных адсорбентов для газо-адсорбционной хроматографии.

Наиболее интересной в практическом аспекте является **шестая глава** диссертации, в которой представлены примеры практического применения Силохрома С-80, модифицированного комплексными соединениями Со (II, III), Ni (II) и Cu (II) с азот- и кислородосодержащими бидентальными органическими лигандами. Следует отметить, что с использованием насадочных колонок эффективно разделены многокомпонентные смеси легких углеводородов насыщенного и ненасыщенного рядов, ароматических и полиароматических углеводородов, смесей альдегидов и кетонов. Представленные хроматограммы показывают высокое качество разделения смесей этих соединений за короткое время анализа. Высокая научная квалификация диссертанта в области практического применения сорбционных и хроматографических технологий проявилась и при разработке оригинальной методики определения органических соединений в образцах снеготалых вод, отобранных в различных районах г. Томска. Полученные материалы применяли в качестве наполнителей сорбционных

трубок при пробоподготовке образцов снеготалых вод методом динамической газовой экстракции с последующим ГХ-МС определением сконцентрированных летучих органических соединений.

**Научная новизна.** В диссертационной работе разработаны и исследованы новые композиционные кремнеземные материалы, поверхностно-модифицированные хелатами металлов с азот- и кислородсодержащими органическими лигандами.

С применением комплекса физико-химических методов впервые изучены их структурные характеристики, кислотно-основные, хроматографические и сорбционные свойства Силохрома С-80, адсорбционно модифицированного комплексными соединениями Со(II, III), Ni(II) и Cu(II) с кислород- и азотсодержащими бидентатными органическими лигандами (8-оксихинолин, 1-фенилазо-2-нафтол, 1-нитрозо-2-нафтол, N<sup>1</sup>-диметилбигуанид, N<sup>1</sup>-изобутилбигуанид, N<sup>1</sup>-морфолинилбигуанид, N<sup>1</sup>-н-пропилбигуанид).

Установлено, что варьирование природы металла или лиганда в составе модификатора приводит к изменению кислотно-основного состояния поверхности хелатсодержащих материалов, их хроматографических свойств, термодинамических характеристик адсорбции, полярности и селективности. В работе впервые продемонстрирована возможность применения разработанных хелатсодержащих сорбентов для целей аналитической газовой хроматографии и газоэкстракционного сорбционного концентрирования летучих органических соединений из водных объектов.

**Практическая значимость работы.** Разработанные композиционные адсорбционно-модифицированные хелатами металлов материалы могут быть использованы для задач гетерогенного катализа, селективного и экспрессного разделения смесей неполярных и полярных летучих органических соединений методом газо-адсорбционной хроматографии, а также для сорбционного концентрирования органических соединений из водных объектов методом динамической газовой экстракции.

**Достоверность** результатов диссертационной работы Макарычевой А.И. не вызывает сомнений, так как они получены с использованием самых современных физических и физико-химических методов исследований и теоретически и методически обоснованных способов обработки экспериментальных данных.

Научные положения и выводы диссертационной работы представляются **обоснованными**, так как они базируются на большом объеме полученных экспериментальных данных и современных представлениях о физико-химических закономерностях идеальной (равновесной) газо-адсорбционной хроматографии. Выдвинутые на основании газохроматографических данных гипотезы о строении двумерных слоев комплексных соединений на поверхности адсорбента и об особенностях межмолекулярных взаимодействий с адсорбатами различного электронного строения согласуются с результатами других методов исследования.

Автореферат включает основной материал и основные положения диссертации и позволяет составить целостное впечатление о работе. Хочется особо подчеркнуть логичное изложение материала, хороший стиль и четкость формулировок в диссертации и автореферате. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 12 печатных работах, в том числе в трех статьях в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве образования и науки Российской Федерации, в трех статьях в периодических изданиях, индексируемых международными базами данных Scopus и/или Web of Science, а также в шести материалах конференций и тезисах докладов.

В качестве **вопросов и замечаний** хотелось бы отметить следующее:

1. Степень экранирования адсорбента-носителя влияет на снижение удерживания и зависит от толщины слоя нанесенного модификатора. Проводилась ли оценка средней толщины нанесенного на силикагель слоя хелатных модификаторов в количестве 4 % от массы силикагеля? Какова

структура этих слоев (монослой, бислой, полислой с кристаллической структурой)?

2. В разделе 2.2.1 диссертации диссертант приводит подробную методику синтеза модификаторов, процент выхода продукта, однако не указывает способ его очистки и температуры плавления. Совпадают ли температуры плавления объемного продукта с температурами плавления, определенными с помощью термического анализа модифицированного адсорбента?

3. Почему селективность полученных адсорбентов характеризовалась только селективностью к разделению двух соседних гомологов? По мнению оппонента для более полной характеристики селективности этих адсорбентов в условиях газовой хроматографии следовало бы оценить селективность по Байеру, показывающую способность к разделению веществ, принадлежащих к разным гомологическим рядам и имеющим близкие температуры кипения, а также селективность к разделению изомеров.

4. Почему при обсуждении влияния модификаторов на адсорбцию и, соответственно, удерживание в таблицах 5.1, 5.5, 5.8, и 5.10 рассматриваются величины приведенных времен удерживания, а также относительное удерживание (относительно *n*-гексана), а не удерживаемые объемы или факторы удерживания имеющие большее отношение к константе Генри адсорбции?

5. Расчет константы Генри адсорбции, а также теплоты и изменения энтропии при адсорбции из газохроматографических данных возможен, если известна точная масса адсорбента в колонке и скорость газа-носителя на выходе из нагретой колонки  $F_c$ . Действительно ли использованный газовый хроматограф показывал именно это значение скорости, а не объемную скорость уже охлажденного газа-носителя? Почему в диссертации при описании методики эксперимента нигде не указаны массы адсорбентов в изготовленных колонках?



6. Для более полного представления и понимания причин изменения термодинамических характеристик адсорбции тестовых адсорбатов на исходном и модифицированных адсорбентах в таблицах 5.11, 5.13 и 5.14 следовало бы привести численные значения констант Генри адсорбции этих соединений при какой-нибудь температуре, например, 150 °С.

7. Согласно Номенклатуре хроматографии IUPAC (ссылка 126) и сборнику научно-нормативной документации РАН (вып. 114) (ссылка 127) для времени удерживания вещества следует использовать обозначение  $t_R$ , а не  $t_r$  (стр.49, стр.96 диссертации), а для времени удерживания несорбируемого вещества –  $t_M$ , а не  $t_0$  (стр. 48); отношение приведенного времени удерживания ко времени удерживания несорбируемого вещества называется фактором удерживания  $k$ , а не коэффициентом емкости (стр.49), причем  $k = (t_R - t_M)/t_M$ .

8. Опечатки и стилистические неточности: на стр. 72 и 114 следует писать «несмотря на ...», вместо «не смотря на...», на стр. 56 вместо «рассчитывали высоту эквивалентной теоретической тарелки», следует писать «рассчитывали высоту, эквивалентную теоретической тарелке», отмечены также опечатки на стр.43 и на стр.56.

### **Заключение**

В целом, высказанные замечания не снижают ценности диссертации, представляющей собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задачи, направленной на установление влияния состава и строения хелатов металлов с азот- и кислородсодержащими органическими лигандами на хроматографические свойства модифицированного ими Силохрома С-80, имеющей важное значение для физической химии поверхностных явлений и газовой хроматографии. По актуальности, научной новизне, достоверности результатов и выводов представленная работа «Физико-химические свойства новых хроматографических материалов на основе силохрома с внутрикомплексными соединениями переходных металлов и азот-,

кислородсодержащих органических лигандов» 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.

Официальный оппонент

Заведующий кафедрой  
физической химии и хроматографии  
федерального государственного  
автономного образовательного учреждения  
высшего образования «Самарский  
национальный исследовательский университет  
имени академика С.П. Королева»,  
доктор химических наук  
(02.00.20 – Хроматография  
02.00.04 – Физическая химия),  
профессор

Онучак Людмила Артемовна  
e-mail: onuchakla@mail.ru

26 ноября 2018 г.

Подпись Л.А. Онучак заверяю.  
Ученый секретарь Самарского университета,  
доктор технических наук



В. С. Кузьмичев

Сведения об организации:

Почтовый адрес: 443086, г. Самара, Московское шоссе, 34

Тел. (846) 335-18-26; e-mail: ssau@ssau.ru;

Адрес сайта: www.ssau.ru