

СВЕДЕНИЯ О РЕЗУЛЬТАТАХ ПУБЛИЧНОЙ ЗАЩИТЫ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертационный совет Д 212.267.23, созданный на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», извещает о результатах состоявшейся 24 декабря 2018 года публичной защиты диссертации Макарычевой Александры Игоревны «Физико-химические свойства новых хроматографических материалов на основе силохрома с внутрикомплексными соединениями переходных металлов и азот-, кислородсодержащих органических лигандов» по научной специальности 02.00.04 – Физическая химия на соискание ученой степени кандидата химических наук.

На заседании присутствовали 18 из 25 членов диссертационного совета, из них 9 докторов наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

- | | |
|--|----------|
| 1. Мамаев А. И., доктор химических наук, профессор,
председатель диссертационного совета, | 02.00.04 |
| 2. Водянкина О. В. доктор химических наук, профессор,
заместитель председателя диссертационного совета, | 02.00.04 |
| 3. Борило Л. П., доктор технических наук, профессор,
заместитель председателя диссертационного совета, | 02.00.01 |
| 4. Кузнецова С. А., кандидат химических наук, доцент,
ученый секретарь диссертационного совета, | 02.00.01 |
| 5. Баранникова С. А., доктор физико-математических наук, доцент, | 02.00.01 |
| 6. Коботаева Н. С., доктор химических наук,
старший научный сотрудник, | 02.00.04 |
| 7. Козик В. В., доктор технических наук, профессор, | 02.00.01 |
| 8. Колпакова Н. А., доктор химических наук, профессор | 02.00.01 |
| 9. Коршунов А. В., доктор химических наук, доцент, | 02.00.01 |
| 10. Курзина И. А., доктор физико-математических наук, доцент, | 02.00.01 |
| 11. Майер Г. В., доктор физико-математических наук, профессор, | 02.00.04 |
| 12. Малиновская Т. Д., доктор химических наук, профессор, | 02.00.01 |
| 13. Манжай В. Н., доктор химических наук,
старший научный сотрудник, | 02.00.04 |
| 14. Отмахов В. И., доктор технических наук, профессор, | 02.00.04 |
| 15. Паукштис Е. А., доктор химических наук,
старший научный сотрудник, | 02.00.04 |
| 16. Сачков В. И., доктор химических наук, доцент, | 02.00.01 |
| 17. Смагин В. П., доктор химических наук, доцент, | 02.00.04 |
| 18. Соколова И. В., доктор физико-математических наук, профессор, | 02.00.04 |

Заседание провёл председатель диссертационного совета доктор химических наук, профессор Мамаев Анатолий Иванович.

По результатам защиты диссертации тайным голосованием (результаты голосования: за присуждение ученой степени – 18, против – нет, недействительных бюллетеней – нет) диссертационный совет принял решение присудить А. И. Макарычевой учёную степень кандидата химических наук.

**Заключение диссертационного совета Д 212.267.23,
созданного на базе федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации,
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук**

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 24.12.2018 № 24

О присуждении **Макарычевой Александре Игоревне**, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация **«Физико-химические свойства новых хроматографических материалов на основе силохрома с внутрикомплексными соединениями переходных металлов и азот-, кислородсодержащих органических лигандов»** по научной специальности **02.00.04** – Физическая химия принята к защите 19.10.2018 (протокол заседания № 23) диссертационным советом Д **212.267.23**, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, приказ о создании диссертационного совета № 748/нк от 22.06.2016 г.).

Соискатель **Макарычева Александра Игоревна**, 1991 года рождения.

В 2014 году соискатель окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

В 2018 год соискатель очно окончила аспирантуру федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

Работает в должности инженера-исследователя в лаборатории химической экологии в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре органической химии и в лаборатории химической экологии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель – кандидат химических наук, **Слизов Юрий Геннадьевич**, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», химический факультет, декан; по совместительству – кафедра органической химии, заведующий кафедрой.

Официальные оппоненты:

Лосев Владимир Николаевич, доктор химических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», научно-исследовательская часть, старший научный сотрудник

Онучак Людмила Артемовна, доктор химических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева», кафедра физической химии и хроматографии, заведующая кафедрой

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «**Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева**», г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном **Конюховым Валерием Юрьевичем** (доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, заведующий кафедрой), указала, что интерес к хроматографическим сорбентам, содержащим комплексные соединения переходных металлов, вызван спецификой химической природы модификаторов, а также возможностью целенаправленного регулирования взаимодействий сорбат-сорбент в процессе хроматографического разделения и

сорбционного концентрирования. Создание хелатсодержащих газохроматографических материалов невозможно без детального изучения физико-химических процессов на их поверхности. Соискателем получены новые сорбенты на основе Силохрома С-80, модифицированного комплексными соединениями Со(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, N¹-диметилбигуанид, N¹-изобутилбжуанид, N¹-морфолинилбигуанид, N¹-n-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. Для новых хелатсодержащих материалов впервые определены сорбционные характеристики (объем до проскока, объем удерживания, сорбционная емкость), свидетельствующие о возможности эффективного использования полученных модифицированных силохромов для сорбционного концентрирования летучих органических соединений из водных объектов. 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.

Соискатель имеет 23 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации опубликовано 12 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 3 работы, в сборниках материалов международных конференций, входящих в Web of Science и / или Scopus, опубликовано 3 работы, в сборниках материалов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, международных и всероссийских научных и научно-практических конференций опубликовано 6 работ. Общий объем работ – 4,63 а.л., авторский вклад – 2,05 а.л.

Наиболее значительные работы по теме диссертации, опубликованные в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:

1. **Макарычева А. И.** Адсорбционные свойства новых хелатсодержащих газохроматографических материалов на основе силохрома / А. И. Макарычева, Ю. Г. Слизов, В. П. Кирич // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90, вып. 4. – С. 434–442. – 0,98 / 0,33 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Makarycheva A. I. Adsorption Properties of New Silochrome-based Chelate-containing Gas Chromatographic Materials / A. I. Makarycheva, Yu. G. Slizhov, V. P. Kirin // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – Vol. 90, № 4. – P. 533–540. – DOI: 10.1134/S1070427217040073.

2. **Макарычева А. И.** Физико-химические свойства сорбентов на основе силикагеля, модифицированного 1-фенилазо-2-нафтольными комплексами переходных металлов / А. И. Макарычева, Ю. Г. Слизов // Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91, № 9. – С. 1565–1570. – 0,63 / 0,32 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Makarycheva A. I. Physicochemical Properties of Sorbents Based on Silica Gel Modified by 1-Phenylazo-2-naphtholic Complexes of Transition Metals / A. I. Makarycheva, Yu. G. Slizhov // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2017. – Vol. 91, № 9. – P. 1791–1796. – DOI: 10.1134/S0036024417090175.

3. **Makarycheva A. I.** Automation of data processing and calculation of retention parameters and thermodynamic data for gas chromatography / A. I. Makarycheva, V. A. Faerman // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 177 : 10th International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems (MEACS). Tomsk, Russia, October 27–29, 2016. – Article Number 012029. – P. 1–6. – DOI: 10.1088/1757-899X/177/1/012029. – 0,69 / 0,35 а.л. (*Web of Science*).

4. **Makarycheva A. I.** Quantitative Evaluation of Polarity of Silica Gel Modified with Transition Metals Chelates for Gas Chromatography / A. I. Makarycheva, Yu. G. Slizhov // Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 670 : International Scientific Conference on Multifunctional Chemical Materials and Technologies, MCMT 2015. Tomsk, Russia, May 21–22, 2015. – P. 246–251. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.670.246. – 0,69 / 0,35 а.л. (*Scopus*).

5. **Makarycheva A. I.** Synthesis of Silica Gel with Surface Layer of Transition Metals 8-Oxyquinolates for Gas Chromatography / A. I. Makarycheva, Yu. G. Slizhov // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Vol. 1040 : International Conference for Young Scientists on High Technology – Research and Applications. Tomsk, Russia, March 26–28, 2014. – P. 405–409. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1040.405. – 0,52 / 0,26 а.л. (*Web of Science*).

В диссертации отсутствуют достоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

На автореферат поступили 7 положительных отзывов. Отзывы представили:

1. **В. Н. Семенов**, д-р хим. наук, проф., заведующий кафедрой общей и неорганической химии Воронежского государственного университета,
- В. Ф. Селеменев** д-р хим. наук, проф., заведующий кафедрой аналитической химии Воронежского государственного университета, *с замечаниями*: при обсуждении термодинамических характеристик адсорбции органических аналитов было бы полезно рассматривать в системе «ион металла – лиганд» конкуренцию лигандов-модификаторов и лигандов-сорбатов, на основе условных констант устойчивости комплексов $\beta'_{n(c)}$, то есть с учетом побочных процессов; в пункте 2 «Выводов» (стр. 18) более корректно говорить не о «акцепторной способности металлов», а об «акцепторной способности ионов металлов».
2. **С. В. Суховерхов**, канд. хим. наук, заведующий лабораторией молекулярного и элементного анализа Института химии ДВО РАН, г. Владивосток, и **П. А. Задорожный**, канд. биол. наук, старший научный сотрудник лаборатории молекулярного и элементного анализа Института химии ДВО РАН, г. Владивосток, *с замечанием*: в автореферате отсутствуют данные по воспроизводимости полученных характеристик сорбции аналитов для разных партий сорбентов, получаемых по одной технологии.
3. **А. Ф. Голота**, д-р хим. наук, проф., ведущий научный сотрудник научно-лабораторного комплекса чистых зон инженерного института Северокавказского федерального университета, г. Ставрополь, *с замечаниями*: не ясны основная цель определения кислотно-основного состояния модифицированного силохрома,

причины написания силохрома с заглавной буквы и слабого отражения практического применения разработанных методов. 4. **В. Ю. Гуськов**, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии Башкирского государственного университета, г. Уфа, *с рекомендациями* использовать более современные методы оценки полярности, такие как метод Донга и метод линейного разложения энергии адсорбции, а также больше внимания уделить использованию новых материалов при сорбционном концентрировании. 5. **А. Ш. Рамазанов**, д-р хим. наук, проф., заведующий кафедрой аналитической и фармацевтической химии Дагестанского государственного университета, г. Махачкала, *без замечаний*. 6. **М. В. Клюев**, д-р хим. наук, проф., профессор кафедры органической и физической химии Ивановского государственного университета, *с замечанием*: хотелось бы видеть пути продолжения работы; *и вопросом*: почему не проведено патентование полученных результатов? 7. **В. Я. Денисов**, д-р хим. наук, проф., профессор кафедры аналитической и неорганической химии Кемеровского государственного университета, *без замечаний*.

Авторы отзывов на автореферат отмечают, что создание новых неподвижных фаз с повышенной селективностью по-прежнему остается важной задачей современной аналитической хроматографии. При этом комплексное исследование свойств поверхности, хроматографической полярности и селективности по отношению к органическим сорбатам различной природы, а также термодинамических характеристик их адсорбции из газовой фазы способствует развитию подходов к регулированию свойств хелатсодержащих материалов для хроматографии. Автором предложены и получены новые сорбенты на основе Силохрома С-80, модифицированного 8-оксихинолинами, 1-фенилазо-2-нафтолатами, 2-нитрозо-1-нафтолатами и бигуанидными комплексными соединениями кобальта (II, III), никеля (II) и меди (II); получены новые научные данные, характеризующие хелатсодержащие сорбенты, приведены примеры их использования для решения конкретных аналитических задач. Разработанные адсорбенты могут найти применение для пробоподготовки водных образцов путем газоэкстракционного концентрирования летучих органических соединений.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что **В. Н. Лосев** является высококвалифицированным специалистом в области создания и модифицирования сорбентов на основе силикагеля для решения задач сорбционного концентрирования и хроматографического разделения, а также сорбционно-спектроскопического определения следов элементов; **Л. А. Онучак** является известным специалистом в области физической химии поверхностных явлений, термодинамики адсорбции и модифицирования материалов для хроматографии; **Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева** известен научными достижениями в области создания и исследования кремнеземных и углеродных сорбентов, в том числе металлсодержащих; также ведутся работы в области синтеза, модифицирования и практического применения органических гетероциклических соединений и их металлокомплексов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана новая идея, обогащающая научную концепцию о роли азот- и кислород-содержащих комплексных хелатных модификаторов силохрома в процессах газохроматографического разделения органических соединений, состоящей в создании на его поверхности новых сорбционных центров кислотно-основной природы, а также центров с кратными связями и π -систем;

предложен нетрадиционный подход к использованию 8-оксихинолинов, 1-фенилазо-2-нафтолатов, 2-нитрозо-1-нафтолатов и бигуанидных комплексных соединений 3d-металлов в качестве модификаторов поверхности кремнеземных сорбентов для аналитической газо-адсорбционной хроматографии и сорбционного концентрирования летучих органических соединений;

доказано влияние состава и строения комплексного соединения-модификатора на кислотно-основные и хроматографические свойства полученных сорбентов. Наибольшие значения хроматографической полярности сорбентов, не зависящие от природы металла-комплексообразователя, обеспечивают хелаты, содержащие нитрозо-группы; для разделения смесей ароматических соединений в качестве модификатора Силохрома С-80 рекомендуется использовать комплексные

соединения Co(II), Ni(II) с необъемными органическими лигандами (например, 8-оксихинолинаты); плоские комплексы Ni(II) с доступными аминогруппами бигуанидных лигандов наиболее эффективны для разделения смесей полярных карбонильных соединений в ряду исследованных модификаторов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказаны положения о том, что роль N- и O-содержащих хелатных модификаторов силохрома заключается в повышении его селективности по отношению к карбонильным и ароматическим соединениям, благодаря совместному участию кислотных, основных центров (электронодонорных атомов азота и кислорода лигандов) центров Льюиса и ароматических фрагментов хелатных колец в межмолекулярных взаимодействиях с адсорбатами, что позволило расширить границы применимости сорбентов на основе силохрома для целей аналитической газо-адсорбционной хроматографии;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс базовых физико-химических методов исследования, в том числе термогравиметрический анализ, растровая электронная микроскопия, ИК-, КР-спектроскопии, РФЭС, РФА, элементный анализ, низкотемпературная адсорбция азота, газовая хроматография и др.;

раскрыты причины изменения хроматографической полярности и селективности новых хелатсодержащих сорбентов, основная из которых заключается в изменении соотношения кислотно-основных центров на поверхности силохрома в результате предложенного варианта модифицирования (для Силохрома С-80 после нанесения 8-оксихинолинатов металлов суммарное количество протоноакцепторных центров возрастает в 5–8 раз, Льюисовские кислотные центры закрепляются в количестве 45–65 мкмоль/г);

изучено влияние 8-оксихинолинатов, 1-фенилазо-2-нафтолатов, 2-нитрозо-1-нафтолатов и бигуанидных комплексных соединений кобальта(II, III), никеля(II) и меди(II) на термодинамические характеристики адсорбции органических соединений и установлено, что наибольшее влияние на термодинамику процессов адсорбции ароматических соединений, выражающееся в возрастании констант

Генри при модифицировании носителя, оказали 8-оксихинолинаты металлов, когда небольшие по объему лиганды обеспечивают с одной стороны доступность металлических центров, а их π -системы активны в межмолекулярных взаимодействиях с аренами.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

созданы сорбенты для решения задач селективного разделения смесей легкокипящих насыщенных и ненасыщенных углеводородов состава C_1-C_4 , многокомпонентных смесей ароматических и полиароматических углеводородов и карбонильных соединений методом газовой хроматографии. Силохромы, модифицированные 1-фенилазо-2-нафтолатами металлов, обладают достаточной сорбционной емкостью (7,9–39,1 мг/г) и объемами до проскока (более 700 мл для полярных соединений) для концентрирования кислородсодержащих, алифатических и ароматических углеводородов методом газоэкстракционного сорбционного концентрирования органических соединений из водных объектов.

Рекомендации об использовании результатов диссертационного исследования. Результаты диссертации рекомендуется использовать в научно-исследовательских и образовательных организациях, занимающихся исследованиями в области создания полифункциональных материалов для целей сорбционного концентрирования и газовой хроматографии, таких как Научно-исследовательский Физико-химический институт имени Л. Я. Карпова, Ивановский государственный химико-технологический университет, 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 имени Д. И. Менделеева, Национальный исследовательский Томский государственный университет и др.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на современном оборудовании, включая исследования на фурье-спектрометре «Cary 600» (Agilent Technologies), КР-спектрометре

«Senterra» (Bruker), фотоэлектронном спектрометре SPECS Surface Nano Analysis GmbH, рентгеновском флуоресцентном спектрометре «XRF-1800» (Shimadzu), газо-адсорбционном анализаторе «TriStar 3020» (Micrometrics), газовой хроматографии «МАЭСТРО 7820» (Agilent Technologies), хромато-масс-спектрометрии ГХ/МС системой 7890/5975С (Agilent Technologies) и др.;

достоверность результатов обусловлена воспроизводимостью синтеза хелатсодержащих силохромов с сохранением выявленных закономерностей для одинаковых объектов исследования, применением комплекса физических методов исследования, дающих взаимодополняющие результаты, анализом литературных данных в области модифицированных хроматографических материалов и сравнением с ними полученных результатов;

идея базируется на анализе данных о современных способах получения металлсодержащих и хелатсодержащих сорбентов для газовой хроматографии, совместном действии катиона-комплексобразователя и N-, O-содержащих лигандов, и изучения их физико-химических свойств и перспективах практического применения.

Личный вклад соискателя состоит в: участии в постановке цели и задач исследования, постановке и проведении эксперимента, физико-химических исследований, обработке и интерпретации экспериментальных данных, обобщении результатов, формулировке выводов, подготовке к публикации статей.

Диссертация отвечает критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней для диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, и, в соответствии с пунктом 9 Положения, является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, направленной на установление влияния состава и строения комплексов кобальта, никеля и меди с азот- и кислородсодержащими бидентатными органическими лигандами на кислотно-основные, сорбционные и хроматографические свойства модифицированных ими силохромов, имеющей значение для развития физической химии.

На заседании 24.12.2018 диссертационный совет принял решение присудить **Макарычевой А. И.** ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 9 докторов наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 18, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель

диссертационного совета

Мамаев Анатолий Иванович

Ученый секретарь

диссертационного совета

Кузнецова Светлана Анатольевна

24.12.2018

