

УТВЕРЖДАЮ

И.о. проректора по НИР

ФГБОУ ВПО «Самарский

государственный университет»



Крутов А.Ф.

« 2 » июля 2015 г.

ОТЗЫВ ведущей организации

на диссертационную работу Пахнутовой Евгении Андреевны

«Синтез и исследование физико-химических свойств газохроматографических сорбентов на основе силикагелей с привитыми хелатами β -дикарбонильных соединений», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Химически модифицированные оксиды с привитым поверхностным слоем органических соединений находят широкое применение в различных областях современной науки и техники, в том числе гетерогенном катализе и хроматографии. Синтез сорбентов, модифицированных хелатами металлов, и изучение их физико-химических свойств является одним из важнейших направлений исследования в области привитых поверхностных соединений и материалов на их основе. Интерес к хроматографическим сорбентам, содержащим комплексные соединения хелатного типа, вызван спецификой химической природы привитого слоя и возможностью целенаправленного регулирования взаимодействий сорбат – сорбент в процессе разделения и концентрирования. Способность поверхностных слоев комплексных соединений к удерживанию различных классов органических соединений обусловлена физической адсорбцией и формированием центров, склонных к специфическим межмолекулярным взаимодействиям. Поэтому получение новых газохроматографических сорбентов невозможно без детального изучения физико-химических процессов на их поверхности. В связи с этим диссертационная работа Пахнутовой Е.А., цель которой исследование физико-химических свойств газохроматографических сорбентов с привитым слоем ацетилацетонатов, этилацетоацетатов и малонатов Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , установление влияния природы

модифицирующего комплекса на кислотно-основные, хроматографические и сорбционные свойства полученных материалов, является актуальной.

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

- синтезированы новые сорбенты для газовой хроматографии на основе Силохрома С-120 и Силипора 200, модифицированные ацетилацетонатами, этилацетоацетатами и малонатами 3d-металлов (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) через стадию хлорирования SiO_2 и проведено их комплексное исследование с привлечением таких физико-химических методов, как адсорбционная порометрия, элементный анализ, ИК- и КР-спектроскопия, растровая электронная микроскопия, газовая хроматография, термогравиметрический анализ, рН-метрия, спектрофотометрия;

- варьирование природы металла в ряду Ni^{2+} - Co^{2+} - Cu^{2+} или лиганда от ацетилацетона к малоновому эфиру в составе привитого комплекса приводит к изменению содержания кислотно-основных центров поверхности, хроматографических параметров удерживания;

- применение термически стабильных ацетилацетонатов металлов позволяет селективно разделять смеси высококипящих ароматических углеводородов, этилацетоацетатов и малонатов – кислородсодержащие органические вещества;

- показана возможность применения SiO_2 с привитыми ацетилацетонатами, этилацетоацетатами и малонатами металлов для экспрессного сорбционного концентрирования микропримесей летучих органических соединений из водных объектов.

Практическая значимость результатов работы заключается в создании эффективных хелатсодержащих сорбентов, используемых для разделения алифатических, олефиновых, полициклических ароматических углеводородов и кислородсодержащих соединений, для сорбционного концентрирования летучих органических соединений при анализе природных и сточных вод.

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, выводов и списка литературы, включающего 168 наименований. Диссертация изложена на 162 страницах, включая 38 таблиц и 52 рисунка.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и основные задачи работы.

В первой главе, являющейся литературным обзором, представлены данные о модифицированных сорбентах, свойствах кремнезёмов, применяемых в хроматографии, методах изучения кислотно-основной природы поверхности SiO_2 , способах оценки полярности и селективности сорбционных материалов, сведения о строении и свойствах β -дикарбонильных соединений, области применения сорбентов. На основании литературного анализа автор четко определил цель и задачи диссертационной работы.

Вторая глава посвящена описанию способа синтеза хелатсодержащих сорбентов, методам их исследования. Представленная совокупность методик обеспечивает высокую информативность исследования и достоверность полученных результатов.

В третьей главе исследованы стадии модифицирования поверхности Силохрома С-120 и Силипора 200. Методами ИК-, КР-спектроскопии, растровой электронной микроскопии доказано закрепление комплексов β -дикарбонильных соединений. Изучены текстурные характеристики поверхности, показано, что при нанесении хелатов уменьшается площадь удельной поверхности и пористость. Синтез хелатов Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} на поверхности SiO_2 приводит к получению термически стабильных сорбентов, что позволяет проводить хроматографический анализ при высоких температурах.

В четвертой главе рассмотрено влияние природы модификатора на кислотно-основные свойства поверхности SiO_2 . Установлено, что химическое модифицирование силикагелей с образованием поверхностно-привитых слоев приводит к общему увеличению кислотности в ряду при изменении природы лиганда: $\text{SiO}_2 < \text{SiO}_2 + \text{Me}^{2+}(\text{AA}) < \text{SiO}_2 + \text{Me}^{2+}(\text{AYЭ}) < \text{SiO}_2 + \text{Me}^{2+}(\text{MЭ})$ и иона металла: $\text{SiO}_2 < \text{SiO}_2 + \text{Ni}(\text{L}) < \text{SiO}_2 + \text{Co}(\text{L}) < \text{SiO}_2 + \text{Cu}(\text{L})$. С использованием индикаторного метода Гаммета показано, что ацетилацетонаты металлов характеризуются значительным количеством основных центров, а малонаты – кислотных.

В пятой главе диссертационной работы изучены хроматографические свойства новых сорбентов. Отмечено, что изменение природы лиганда от ацетилацетона к малоновому эфиру и металла в ряду $\text{Ni}^{2+} - \text{Co}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$, приводящее к росту количества кислотных центров Льюиса, способствует увеличению времени удерживания, значений индексов Ковача электронодонорных молекул сорбатов, при этом максимальные параметры удерживания характерны для хелатов меди и малонатов

металлов. На основании констант Роршнайдера, термодинамических параметров удерживания сорбатов сделан вывод, что повышенной способностью к проявлению специфических межмолекулярных взаимодействий сорбат – сорбент обладают материалы с привитым слоем этилацетоацетатов и малонатов кобальта и меди

В шестой главе представлены области практического применения новых хелатсодержащих сорбентов. Полученные материалы эффективны при решении широкого круга задач газодсорбционной хроматографии, включающих совместное определение алкилзамещенных бензолов и ПАУ, легких и непредельных углеводородов состава $C_1 - C_4$, а также для сорбционного концентрирования микропримесей летучих органических соединений из водных объектов.

Результаты диссертации опубликованы в 20 печатных работах, в том числе, 6 статьях, рекомендованных ВАК РФ, и апробированы в виде докладов на российских и международных конференциях.

Автореферат диссертации и список опубликованных научных работ в полной мере отражают основные положения диссертации, которые теоретически и экспериментально обоснованы и не вызывают сомнений.

Таким образом, в диссертационной работе решены все поставленные задачи, а полученные результаты могут быть полезны специалистам, работающим в области создания и исследования физико-химических свойств новых сорбционных материалов. Работа выполнена на высоком научном уровне, текст диссертации и автореферат квалифицированно оформлены, однако можно отметить следующие вопросы и замечания:

1. Первый вывод по результатам работы носит описательный характер выполненных исследований и не содержит информации о том, какие именно результаты свидетельствуют о ковалентном связывании модификаторов, т.е. указывают на успешность химического модифицирования поверхности кремнеземов.

2. При определении элементного состава исходных и модифицированных адсорбентов было найдено, что во всех случаях присутствуют углерод, кислород и азот (водород обнаружен только в составе модифицированных кремнеземов). Какими причинами обусловлено появление углерода в составе исходных кремнеземов и азота в составе всех исследованных адсорбентов?

3. Формула 2.7 на стр. 53 диссертации ошибочна, так как объемная скорость газа-носителя F [cm^3/c], определяемая с помощью мыльно-пленочного расходомера

равна отношению объема бюретки V_{mes} [см^3] к времени прохождения этого объема мыльной пленкой t [с].

4. На дифференциальных кривых распределения объема пор по их размерам по оси ординат откладывается не сам удельный объем пор V_n [$\text{см}^3/\text{г}$], а величина dV_n/dr [$\text{см}^3/(\text{г}\cdot\text{нм})$] (см. рис. 3.11-3.14 и Приложение В).

5. Величина удельного объема удерживания V_g , приведенного к 0°C (уравнение 2.13, стр. 54) является устаревшей и ее использование для расчета термодинамических характеристик адсорбции нецелесообразно. Величина ΔH на той же странице, рассчитанная на основании V_g , названа «парциальная мольная энтальпия растворения», однако, поскольку автор исследовал адсорбционный механизм удерживания, то эта величина, по-видимому, является теплотой адсорбции. Вызывает вопрос и расчет изостерической теплоты адсорбции Q , так как судя по приведенной формуле 2.15 она имеет размерность температуры.

Расчет термодинамических характеристик адсорбции (дифференциальная молярная теплота адсорбции $\bar{q}_{\text{dif},1} = -\Delta\bar{U}_1^0$, изменение энтропии при адсорбции $\Delta\bar{S}_1^0$ и другие термодинамические характеристики) в области Генри следовало бы проводить в соответствии с классическими работами А.В. Киселева и А.А. Лопаткина на основании зависимостей константы Генри адсорбции $K_{1,c} \equiv V_S^T = V_g^T / s_{\text{уд}}$, тем более, что автором были определены значения удельной поверхности всех исследованных адсорбентов (стр. 71, табл. 3.2).

6. Автор не поясняет, почему из числа тестовых сорбатов при определении факторов полярности Роршнайдера для исследованных адсорбентов был исключен пиридин. Было бы желательно привести также значение логарифмических индексов удерживания тестовых соединений на колонке со стандартным адсорбентом с «нулевой» полярностью, в качестве которого в работе был выбран Карбопак В (Carborapak В) – аналог графитированной термической сажи.

7. При хроматографировании смеси углеводородов на колонках с силохромом, модифицированным малонатом меди и ацетилацетонатом кобальта (рис. 6.1, стр. 117), при данном числе атомов углерода первым элюируется алкен, а затем соответствующий алкан, но в случае изобутана и изобутилена порядок выхода обратный. С чем это связано?

8. При определении коэффициента концентрирования ЛОС не указаны размерности концентрации $C_{\text{экс}}$ (табл. 6.3, стр. 130), численные значения концентрации C_0 , а также к чему относится эта концентрация (по-видимому, к раствору исходного вещества)?

9. Для чего при определении ЛОС методом абсолютной калибровки (градуировки) используется стандарт – толуол (стр. 131 диссертации)? При обсуждении методики анализа сточных вод желательно было бы продемонстрировать ее возможности на примере ряда модельных смесей известного состава. Возможно ли при концентрировании определяемых веществ непосредственно пропустить пробу воды через поглотительный патрон с модифицированным адсорбентом?

10. В диссертационной работе встречаются стилистические погрешности, неточности, опечатки:

- в таблицах 5.11 и 5.12 (стр. 104) представлены коэффициенты селективности α_R , но не указано, по каким именно парам веществ они были рассчитаны;

- фраза «В адсорбционной хроматографии механизм разделения включает формирование метастабильных комплексов органического типа или с катионами переходных металлов...» (стр. 9 диссертации) не совсем удачна, так как не все адсорбенты обладают комплексообразующими свойствами;

- на стр. 28 диссертации (уравнение 1.13) факторы полярности Роршнайдера-Мак-Рейнольдса обозначены прописными буквами X, Y, Z, U, S, а на стр. 29 (табл. 1.2) – строчными x, y, z, u, s;

- на стр. 32 анионы, образующиеся в растворах β -дикарбонильных соединений, ошибочно названы карбкатионами;

- на стр. 45 теория Брунауэра-Эммета-Теллера ошибочно названа «теорией Брунауэра, Эммета и Тейлора».

Высказанные замечания носят частный характер и не затрагивают основных положений диссертационной работы и выводов из нее.

Результаты диссертации рекомендуется использовать в научно-исследовательских и образовательных организациях, занимающихся исследованиями в области создания новых полифункциональных материалов и исследования их физико-химических свойств, газовой хроматографии, таких как Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Самарский государственный университет,

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Институт элементоорганических соединений Российской академии наук (г. Москва) и др.

Представленная работа является завершенным научным исследованием и полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842), предъявляемых к кандидатским диссертациям, а ее автор, Пахнутова Евгения Андреевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Материалы диссертации и отзыв на диссертацию рассмотрены и одобрены на расширенном заседании кафедры физической химии и хроматографии химического факультета ФГБОУ ВПО «Самарский государственный университет» (протокол № 5 от 29. 10. 2015 г.).

Отзыв составлен доктором химических наук, профессором Л.А. Онучак и доцентом, кандидатом химических наук Кудряшовым Станиславом Юрьевичем.

Доктор химических наук, профессор,
зав. кафедрой физической химии и хроматографии
Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего профессионального образования
«Самарский государственный университет»
443011 г. Самара, ул. Академика Павлова, д. 1
e-mail: onuchak@samsu.ru
тел.: (846)3345447

Онучак Людмила Артемовна

Кандидат химических наук, доцент кафедры
физической химии и хроматографии
Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего профессионального образования
«Самарский государственный университет»
443011 г. Самара, ул. Академика Павлова, д. 1
e-mail: kstasu@mail.ru
тел.: (846)3345447

Кудряшов Станислав Юрьевич

«2» ноября 2015 г.