

ОТЗЫВ

официального оппонента 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

Привитые поверхностные соединения и материалы на их основе находят все более широкое применение в самых различных областях науки, техники и технологии благодаря наличию у них комплекса уникальных свойств. Так, оксидные пористые носители, химически модифицированные органическими лигандами, используются в качестве эффективных сорбентов, способных к селективному извлечению отдельных компонентов из сложных растворов. Кремнеземы, модифицированные комплексными соединениями, являются гетерогенными катализаторами, а также применяются в газовой хроматографии при решении задач разделения органических смесей и концентрирования микропримесей.

В практике газохроматографического анализа перспективными являются сорбенты с привитыми хелатами переходных металлов. Используемые в диссертационной работе Пахнутовой Е.А. хелаты β -дикарбонильных соединений: ацетилацетонаты, этилацетоацетаты и малонаты Ni^{II} , Co^{II} , Cu^{II} , отличаются высокой термической стабильностью и гидролитической устойчивостью, способностью к проявлению специфических межмолекулярных взаимодействий сорбент-сорбат.

Отсутствие достаточного количества данных о характере изменения текстурных, кислотно-основных, сорбционных и хроматографических свойств силикагелей с привитым слоем хелатов металлов в зависимости от типа модифицирующей добавки и обоснованных выводов о диапазоне возможностей направленного изменения свойств таких материалов определяет необходимость их детального систематического исследования. В связи со всем вышеизложенным **актуальность** диссертационной работы Пахнутовой Е.А. не вызывает сомнений.

Структура работы: диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка использованной литературы из 168 наименований и приложения.

Изложению экспериментального материала предшествует аналитический обзор (**глава 1**), касающийся синтеза и изучения свойств газохроматографических сорбентов. Приведены сведения о свойствах аморфных кремнеземов, применяемых в хроматографии, основные подходы к изучению кислотно-основной природы силикагелей, данные о методах химического модифицирования SiO_2 и свойствах поверхностно-привитых слоев. Рассмотрены способы оценки полярности и селективности сорбционных материалов. Представлены данные о свойствах β -дикарбонильных соединений, перспективные области применения сорбционных материалов в практике газохроматографического анализа. На основании литературного анализа сформулированы основная цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе представлена экспериментальная часть диссертации: приводится способ получения сорбентов на основе силикагелей Силохром С-120 и Силипор 200 с привитыми хелатами β -дикарбонильных соединений. Описаны физико-химические методы исследования, использованные в работе: адсорбционная порометрия, термогравиметрия, ИК-, КР-спектроскопия, растровая электронная микроскопия, рН-метрия, индикаторный метод Гаммета, газовая хроматография. Представленная информация позволяет заключить, что применяемые диссертантом методы, оборудование и методики обеспечивают **достоверность** полученных данных.

В третьей главе представлены экспериментальные данные, полученные при изучении свойств сорбентов с привитым слоем хелатов металлов. Методом РЭМ, ИК-, КР-спектроскопии исследованы стадии химического модифицирования силикагелей комплексами β -дикарбонильных соединений. Изучены текстурные характеристики синтезированных материалов: удельная поверхность и пористость, термическая устойчивость хелатов металлов на поверхности SiO_2 , рассчитаны количество, поверхностная плотность, толщина привитых слоев на исследуемых силикагелях.

Результаты исследования кислотно-основных свойств сорбентов представлены в **четвертой главе**. Установлено, что химическое модифицирование силикагелей приводит к увеличению кислотности поверхности в ряду $\text{SiO}_2 < \text{SiO}_2 + \text{Me}^{\text{II}}(\text{AA}) < \text{SiO}_2 + \text{Me}^{\text{II}}(\text{АУЭ}) < \text{SiO}_2 + \text{Me}^{\text{II}}(\text{МЭ})$, при этом малонаты металлов характеризуются значительным количеством кислотных центров, а ацетилацетонаты – основных. При изменении природы металла в ряду $\text{SiO}_2 < \text{SiO}_2 + \text{Ni}(\text{L}) < \text{SiO}_2 + \text{Co}(\text{L}) < \text{SiO}_2 + \text{Cu}(\text{L})$ наибольшая кислотность характерна для сорбентов, в состав привитого комплекса которых входит ион меди.

В пятой главе представлены данные по хроматографическим свойствам хелатсодержащих сорбентов. Согласно индексам удерживания Ковача, константам Роршнайдера, термодинамическим параметрам удерживания сделан вывод, что модифицирование SiO_2 комплексами никеля приводит к снижению хроматографической полярности по сравнению с исходными силикагелями. Нанесение на поверхность SiO_2 хелатов кобальта и меди сопровождается образованием центров, обладающих повышенной способностью к π - π -взаимодействию, донорно- и протонно-акцепторному, образованию водородных связей в ряду $\text{SiO}_2 < \text{SiO}_2 + \text{Me}^{\text{II}}(\text{AA}) < \text{SiO}_2 + \text{Me}^{\text{II}}(\text{АУЭ}) < \text{SiO}_2 + \text{Me}^{\text{II}}(\text{МЭ})$. Показано, что варьирование природы металла в ряду $\text{SiO}_2 + \text{Ni}(\text{L}) < \text{SiO}_2 + \text{Co}(\text{L}) < \text{SiO}_2 + \text{Cu}(\text{L})$ приводит к увеличению адсорбционной способности по отношению к электронодонорным молекулам сорбатив.

Шестая глава посвящена практическому применению хелатсодержащих сорбентов. Синтезированные сорбционные материалы использовались для газохроматографического разделения смесей органических соединений: легких углеводородов (C_1 - C_4), алкилзамещенных и полиароматических углеводородов, смесей кетонов и спиртов. Полученные сорбенты применяли для сорбционного концентрирования летучих органических соединений из водных объектов с последующим газохроматографическим определением. Показано, что изменение природы металла в ряду $\text{Ni}^{\text{II}} - \text{Co}^{\text{II}} - \text{Cu}^{\text{II}}$ и природы лиганда в ряду ацетилацетонат –

этилацетоацетат – малонат при проведении концентрирования приводит к увеличению объемов удерживания примесей и количества сконцентрированных веществ.

Научная новизна и практическая значимость результатов исследования.

В диссертационной работе предложены новые сорбенты для газовой хроматографии, поверхностно-модифицированные хелатами металлов через стадию хлорирования поверхности SiO_2 .

С применением комплекса физико-химических методов впервые изучены кислотно-основные, хроматографические, сорбционные свойства Силохрома С-120 и Силипора 200 с привитыми ацетилацетонатами, этилацетоацетатами и малонатами Ni^{II} , Co^{II} , Cu^{II} .

Установлено, что варьирование природы металла или лиганда в составе модификатора приводит к изменению содержания кислотно-основных центров, хроматографических параметров: время удерживания, эффективность колонки, термодинамические характеристики адсорбции, полярность и селективность. В работе показана возможность применения полученных хелатсодержащих сорбентов для сорбционного концентрирования микропримесей летучих органических соединений из водных объектов.

Цели и задачи, поставленные диссертантом, достигнуты полностью. Сделанные в работе выводы правильно отражают полученные результаты и надежно обоснованы экспериментальными данными.

Автореферат полностью соответствует материалу диссертации, основные результаты которой опубликованы в 20 печатных работах, в том числе, 6 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве образования и науки Российской Федерации, 14 материалов конференций и тезисов докладов.

В качестве вопросов и замечаний хотелось бы отметить следующее:

1. Автором не предпринято ни теоретического, ни экспериментального рассмотрения возможности создания капиллярных колонок с предлагаемыми сорбентами.
2. Не рассмотрены вопросы возможной каталитической активности исследуемых сорбентов по отношению к сорбатам разного типа.
3. Для термодинамических характеристик адсорбции автор приводит избыточные значения точности экспериментальных данных.

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 комплексов β -дикарбонильных соединений, привитых к поверхности силикагелей на кислотно-основные и хроматографические свойства полученных сорбентов, при

использовании синтезированных хелатсодержащих сорбентов для сорбционного концентрирования летучих органических соединений из водных объектов в хроматографическом анализе, имеющей существенное значение для развития газовой хроматографии и физической химии. По актуальности, научной новизне, достоверности результатов и выводов диссертационная работа Е.А. Пахнутовой «Синтез и исследование физико-химических свойств газохроматографических сорбентов на основе силикагелей с привитыми хелатами β -дикарбонильных соединений» соответствует паспорту специальности, отвечает требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, 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.

Официальный оппонент

доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Буряк Алексей Константинович

«02» ноября 2015 г

Адрес: 119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

Тел.: +7(495) 952-00-65

E-mail: akburyak@mail.ru

Подпись Буряка А.К. заверяю

Ученый секретарь



И.Г. Варшавская