

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию

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

Актуальность темы диссертации

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 и оксидов кремния – кремнеземов, в частности. Предлагается широкий ассортимент кремнеземов, отличающихся различными текстурными характеристиками: диаметром частиц, размерами пор, удельной поверхностью.

Свойства кремнеземов, используемых в газохроматографической практике, улучшаются за счет ковалентного или нековалентного закрепления на его поверхности разнообразных специфических веществ, в том числе, металлокомплексных соединений.

При создании подобных материалов важным является эффективное сочетание свойств матрицы, модифицирующего агента и способа получения металлокомплексного соединения на поверхности носителя. Получение кремнеземов с химически закрепленными на поверхности металлокомплексными соединениями остается важной практической задачей.

В этой связи работа Пахнутовой Е.А., посвященная исследованию сорбентов для газовой хроматографии на основе кремнеземов с химически закрепленными β -дикетонатами никеля(II), кобальта(II) и меди(II), изучению их физико-химических свойств и применению для определения различных органических соединений в реальных объектах является актуальной.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа выполнена на кафедре органической химии и в лаборатории химической экологии ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, выводов, списка из 168 использованных литературных источников и приложения, изложена на 162 страницах машинописного текста, содержит 52 рисунка и 38 таблиц.

Во введении приведена актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава посвящена анализу опубликованных литературных данных. Литературный обзор создает благоприятное впечатление. Соискателем проведен обстоятельный и критический анализ известных подходов по функционализации поверхности кремнезема различными металлокомплексными соединениями, изучению их свойств (полярности и селективности) и использованию для газохроматографического разделения и определения ряда органических соединений. Представлены данные о химической природе, строении и свойствах β -дикарбонильных соединений и их использовании в практике газохроматографического анализа. Рассмотрены химические свойства поверхности кремнезема и методы исследования ее кислотно-основной природы. Приведены сведения об основных методах химического модифицирования поверхности и методах исследования привитых поверхностных слоев.

Во второй главе описаны объекты исследования, способы получения сорбентов с привитыми хелатами дикарбонильных соединений, физико-химические методы и методики, использованные для исследования получаемых сорбентов.

Третья глава посвящена описанию экспериментальных данных по исследованию сорбентов с поверхностными комплексами металлов с β -дикарбонильными соединениями методами ИК-, КР-, электронной спектроскопии и термогравиметрическими методами. Приведены данные о количестве привитых групп, поверхностной плотности и толщине привитого слоя, определены границы термической стабильности синтезированных сорбентов.

В четвертой главе приведены исследования кислотно-основных свойств синтезированных сорбентов методом рН-метрии и их сопоставление с немодифицированными кремнеземами. Показано, что на общую кислотность оказывает влияние природа лиганда и природа иона металла. Проведено исследование распределения кислотно-основных центров с использованием индикаторного метода Гаммета и приведено распределение кислотно-основных центров для всех синтезированных сорбентов. Сделано заключение, что центрами максимальной кислотной силы обладают сорбенты с ковалентно закрепленными этилацетоацетатами и малонатами меди(II).

Пятая глава посвящена исследованию хроматографических свойств сорбентов с привитыми металлокомплексными соединениями. Определены основные параметры: индексы Ковача и константы Роршнайдера, указывающие на изменение полярности сорбентов по отношению к выбранным тестовым веществам. Рассчитаны термодинамические параметры адсорбции: дифференциальная молярная свободная энергия адсорбции, парциальная молярная энтальпия и др. Определены коэффициенты селективности к различным классам органических соединений.

В шестой главе приведены данные об исследовании возможности практического применения синтезированных сорбентов в варианте сорбционно-хроматографического определения ряда органических соединений в реальных объектах.

Научная новизна и достоверность полученных результатов

С использованием комплекса физико-химических методов исследования: ИК-, КР-, электронной микроскопии, рН-метрии, термогравиметрического анализа, газовой хроматографии проведено систематическое исследование сорбентов на основе кремнеземов марок Силохром С-120 и Силипор 200 с ковалентно закрепленными ацетилацетонатами, этилацетоацетатами и малонатами Ni(II), Co(II) и Cu(II).

На основании систематических исследований физико-химических свойств сорбентов на основе кремнеземов с химически закрепленными β -дикарбонильными соединениями металлов показано, что варьирование природы лиганда и природы металла в составе поверхностного металлокомплексного соединения приводит к изменению физико-химических характеристик адсорбции, полярности и селективности по отношению к различным классам органических соединений.

Показана возможность применения сорбентов с поверхностными хелатами металлов с β -дикарбонильными соединениями для сорбционного концентрирования и последующего хроматографического определения летучих органических соединений в природных водах в off-line и on-line режимах.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Эксперимент выполнен на высоком уровне с использованием современных физико-химических методов исследования: ИК и КР-спектроскопии, электронной микроскопии. Содержание закрепленных реагентов подтверждено данными элементного анализа, а термическая устойчивость поверхностных слоев – с использованием термогравиметрического 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 углеводов.

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.

Практическая значимость работы

Предложены сорбенты для газовой хроматографии на основе кремнеземов с закрепленными на их поверхности хелатами никеля(II), кобальта(II) и меди(II) с β -дикарбонильными соединениями.

Выработаны рекомендации по выбору сорбентов с поверхностными металлокомплексными соединениями для газохроматографического разделения различных классов органических соединений: алифатических, олефиновых, полициклических ароматических углеводов, кислородсодержащих соединений.

Предложены подходы по сочетанию предварительного концентрирования летучих органических соединений методами газовой и твердофазной экстракции из природных и сточных вод с последующим их хроматографическим определением. Методические подходы продемонстрированы при анализе природных и сточных вод промышленных предприятий г. Томска.

Значение результатов диссертации для науки и производства

Полученные в диссертационной работе Пахнутовой Е.А. результаты имеют теоретическое и практическое значение для развития научных исследований в области создания и исследования сорбентов для газовой хроматографии с поверхностными металлокомплексными соединениями. Соискателем предложены подходы к систематическому исследованию свойств газохроматографических сорбентов, определены условия применения синтезированных сорбентов с поверхностными комплексами

никеля(II), кобальта(II) и меди(II) с β -дикарбонильными соединениями для разделения различных классов органических соединений и обоснован выбор сорбентов с определенным металлокомплексным соединением для газохроматографического определения различных классов органических соединений. Разработанные методические подходы по разработке комбинированных (off-line) и гибридных (on-line) методик сорбционно-хроматографического определения органических соединений в природных водах могут быть успешно реализованы в лабораториях, занимающихся контролем за загрязнением природных вод.

По материалам диссертации опубликовано 6 статей, входящих в перечень ВАК РФ, 4 из которых входят в базы данных Scopus. Результаты работы доложены на конференциях различного уровня и опубликованы в 14 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 и теоретических данных, их обстоятельная интерпретация, однако по материалу диссертации следует сделать некоторые замечания:

1. Несмотря на проведенное систематическое исследование поверхностных соединений, в тексте диссертации не рассмотрен состав комплексов металлов, образующихся на поверхности сорбентов. При «островковом» заполнении β -дикарбонильными соединениями на поверхности сорбента могут существовать комплексы никеля(II), кобальта(II) и меди(II) различной стехиометрии, преимущественно $Me:L=1:1$ и $Me:L=1:2$. Поверхностные комплексы металлов различной стехиометрии обладают различными физико-химическими свойствами, в том числе, по отношению к электронодонорным соединениям.
2. Автором сделано заключение о том, что изменение природы лиганда при переходе от ацетилацетоната к малонату и изменение природы металла при переходе от никеля к меди приводит к увеличению содержания кислотных центров Льюиса, что обуславливает рост хроматографических параметров удерживания. При этом данные льюисовские кислотные центры отнесены к поверхностным комплексам металлов. В частности, на стр. 97 диссертации увеличение времени удерживания ароматических углеводородов при переходе от ацетилацетона к малоновому эфиру, как

лигандам, объясняется увеличением количества кислотных центров Льюиса. Из текста диссертации не ясно, почему происходит увеличение количества льюисовских центров. Исходя из того, что количество привитых групп ацетилацетона и малонового эфира одинаково (таблица 3.4 диссертации и табл. 2 автореферата), количество кислотных центров Льюиса (комплексов металлов) тоже должно быть одинаково (при условии образования комплексов одинаковой стехиометрии) и не должно приводить к существенным различиям. Кроме того, при переходе от Силохрома С-120 к Силипору 200 количество привитых функциональных групп (ацетилацетона и малонового эфира) тоже одинаково, но времена удерживания ароматических углеводов при этом возрастают.

3. При практическом использовании разработанных и синтезированных сорбентов необходимо более конкретизированное обоснование выбранных сорбентов. В частности, при определении органических соединений в природных и сточных водах использованы сорбенты с ацетилацетонатами меди(II) и малонатами никеля(II). Исходя из данных (таблица 8 автореферата и таблица 6.4 диссертации), результаты определения ряда соединений, а именно: метанола, алканов, бензола, толуола, о-, п-ксилолов и ряда других соединений значительно различаются при использовании данных сорбентов. Для проверки правильности результатов определения органических соединений необходимо было использовать хотя бы самый простой метод «введено-найдено», который использовался при отработке методических подходов к реализации методик сорбционно-хроматографического определения органических соединений.

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 Пахнутовой Е.А. представляет завершённую 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 кремнезёмов с химически закрепленными β -дикетонатами никеля, кобальта и меди, их практического применения для

газохроматографического разделения и определения различных классов органических соединений.

По объему, актуальности, уровню научных и практических результатов представленная диссертационная работа «Синтез и исследование физико-химических свойств газохроматографических сорбентов на основе силикагелей с привитыми хелатами β -дикарбонильных соединений» 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 – Пахнутова Евгения Андреевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

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

Лосев Владимир Николаевич

23.11.2015 г.



ФГАОУ ВПО СФУ	
Подпись <u>Лосеву В. Н.</u>	Заверяю
Начальник общего отдела <u>[подпись]</u>	
«23» 11	2015г.

Организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет».

Почтовый адрес: 660041 г. Красноярск, пр. Свободный, 79.

Тел: +7 (391) 206-22-22, E-mail: rector@sfu-kras.ru, <http://www.sfu-kras.ru>