

СВЕДЕНИЯ О РЕЗУЛЬТАТАХ ПУБЛИЧНОЙ ЗАЩИТЫ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертационный совет Д 212.267.06, созданный на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», извещает о результатах состоявшейся 17 декабря 2015 года публичной защиты диссертации Пахнутовой Евгении Андреевны «Синтез и исследование физико-химических свойств газохроматографических сорбентов на основе силикагелей с привитыми хелатами β -дикарбонильных соединений» по специальности 02.00.04 – Физическая химия на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Время начала заседания: 14:00

Время окончания заседания: 16:00

На заседании диссертационного совета присутствовали 16 из 20 членов диссертационного совета, из них 15 докторов наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия:

1. Водянкина О.В., председатель диссертационного совета, доктор химических наук, 02.00.04
2. Князев А.С., заместитель председателя диссертационного совета, доктор химических наук, 02.00.04
3. Мальков В.С., ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук, 02.00.04
4. Восмериков А.В., доктор химических наук, 02.00.04
5. Коботаева Н.С., доктор химических наук, 02.00.04
6. Козик В.В., доктор технических наук, 02.00.04
7. Колпакова Н.А., доктор химических наук, 02.00.04
8. Майер Г.В., доктор физико-математических наук, 02.00.04
9. Мамаев А.И., доктор химических наук, 02.00.04
10. Манжай В.Н., доктор химических наук, 02.00.04
11. Отмахов В.И., доктор технических наук, 02.00.04
12. Сироткина Е.Е., доктор химических наук, 02.00.04
13. Смагин В.П., доктор химических наук, 02.00.04
14. Соколова И.В., доктор физико-математических наук, 02.00.04
15. Филимошкин А.Г., доктор химических наук, 02.00.04
16. Чайковская О.Н., доктор физико-математических наук, 02.00.04

Заседание провела председатель диссертационного совета доктор химических наук, профессор Водянкина Ольга Владимировна.

По результатам защиты диссертации тайным голосованием (результаты голосования: за присуждение ученой степени – 16, против – нет, недействительных бюллетеней – нет) диссертационный совет принял решение присудить Е.А. Пахнутовой учёную степень кандидата химических наук.

Заключение диссертационного совета Д 212.267.06

**на базе федерального государственного автономного образовательного
учреждения высшего образования**

«Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Министерства образования и науки Российской Федерации

по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 17.12.2015 г., № 35

О присуждении **Пахнутовой Евгении Андреевны**, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация **«Синтез и исследование физико-химических свойств газохроматографических сорбентов на основе силикагелей с привитыми хелатами β -дикарбонильных соединений»** по специальности **02.00.04** – Физическая химия, принята к защите 09.10.2015 г., протокол № 29, диссертационным советом Д 212.267.06 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации (634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, приказ о создании диссертационного совета № 1986-1419 от 14.11.2008 г.).

Соискатель **Пахнутова Евгения Андреевна**, 1989 года рождения.

В 2012 году соискатель окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

В 2015 году соискатель очно окончила аспирантуру федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

Работает в должности инженера-исследователя лаборатории химической экологии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Министерства образования и науки 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:

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

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

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «**Самарский государственный университет**», г. Самара, в своём положительном заключении, подписанном **Онучак Людмилой Артемовной** (доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии и хроматографии, заведующая кафедрой) и **Кудряшовым Станиславом Юрьевичем** (кандидат химических наук, кафедра физической химии и хроматографии, доцент), указала, что создание высокоэффективных сорбентов, химически модифицированных хелатами металлов и исследование физико-химических процессов на их поверхности является одним из важнейших направлений исследования в области привитых поверхностных соединений и материалов на их основе. В результате проделанной соискателем работы получены сорбционные

материалы для газовой хроматографии с привитыми комплексными соединениями: ацетилацетонатами, этилацетоацетатами и малонатами Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , установлено влияние природы модифицирующего комплекса на кислотно-основные, хроматографические и сорбционные свойства полученных материалов. Показана возможность применения полученных хелатсодержащих сорбентов для разделения алифатических, олефиновых, полициклических ароматических углеводородов и кислородсодержащих соединений, для сорбционного концентрирования летучих органических веществ при анализе природных и сточных вод. Полученные результаты могут быть использованы в организациях и учреждениях, занимающихся созданием новых полифункциональных материалов и исследованием их физико-химических свойств, газовой хроматографией, в профильных лабораториях научно-исследовательских институтов, а также на химических, биологических и физических факультетах университетов.

Соискатель имеет 20 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации – 20 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях – 6 (из них 4 статьи в российских журналах, переводные версии которых индексируются в Web of Science), в сборниках материалов всероссийских и международных конференций – 14. Общий объем работ – 4,88 п.л., авторский вклад – 2,47 п.л.

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

1. Пахнутова Е. А. Получение сорбентов с привитыми слоями хелатов ацетоуксусного и малонового эфиров для газовой хроматографии / **Е. А. Пахнутова**, Ю. Г. Слижов, Г. Л. Рыжова // Ползуновский вестник. – 2013. – № 1. – С. 179–182. – 0,47 / 0,24 п.л.

2. Пахнутова Е. А. Синтез и свойства хроматографических сорбентов с привитыми слоями ацетилацетоната никеля / **Е. А. Пахнутова**, Ю. Г. Слижов // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322, № 3. – С. 58–61. – 0,47 / 0,24 п.л.

3. Пахнutowa Е. А. Синтез и исследование структурных и хроматографических характеристик хелатсодержащих сорбентов на основе силикагелей / **Е. А. Пахнutowa**, Ю. Г. Слизов // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, № 4. – С. 567–572. – 0,7 / 0,35 п.л.

в переводной версии журнала:

Pakhnutova E. A. Synthesis and study of structural and chromatographic characteristics of chelate-containing sorbents based on silica gels / **E. A. Pakhnutova**, Yu. G. Slizhov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – Vol. 86, Is. 4. – P. 529–533. – 0,7 / 0,35 п.л. – DOI: 10.1134/S1070427213040137

4. Пахнutowa Е. А. Кислотно-основные свойства поверхности газохроматографических сорбентов с привитыми слоями хелатов металлов / **Е. А. Пахнutowa**, Ю. Г. Слизов // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88, № 7/8. – С. 1228–1232. – 0,58 / 0,30 п.л.

в переводной версии журнала:

Pakhnutova E. A. Acidic and basic properties of the surface of gas-chromatographic sorbents with grafted metal chelate layers / **E. A. Pakhnutova**, Yu. G. Slizhov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – Vol. 88, Is. 8. – P. 1408–1412. – 0,58 / 0,30 п.л. – DOI: 10.1134/S0036024414080214

5. Пахнutowa Е. А. Применение сорбентов с привитыми слоями хелатов металлов для газохроматографического разделения ароматических углеводородов / **Е. А. Пахнutowa**, Ю. Г. Слизов // Журнал аналитической химии. – 2015. – Т. 70, № 4. – С. 1–5. – 0,58 / 0,30 п.л.

в переводной версии журнала:

Pakhnutova E. A. Using adsorbents with immobilized metal chelate layers for the gas-chromatographic separation of aromatic hydrocarbons / **E. A. Pakhnutova**, Yu. G. Slizhov // Russian Journal of Analytical Chemistry. – 2015. – Vol. 70, Is. 6. – P. 638–642. – DOI: 10.1134/S1061934815040139

6. Пахнutowa Е. А. Синтез и исследование кислотно-основных и хроматографических свойств Силохрома С-120 с привитыми слоями

ацетилацетонатов переходных металлов / **Е. А. Пахнутова**, Ю. Г. Слизов // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51, № 5. – С. 1–6. – 0,7 / 0,35 п.л.

в переводной версии журнала:

Pakhnutova E. A. Synthesis of Silokhrom S-120 grafted with transition-metal acetylacetonate layers and its acid-base and chromatographic properties / **Е. А. Pakhnutova**, Yu. G. Slizhov // Inorganic materials. – 2015. – Vol. 51, Is. 6. – P. 572–577. – 0,7 / 0,35 п.л. – DOI: 10.1134/S002016851505012X

На автореферат поступили 12 положительных отзывов. Отзывы представили:

1. **А.Ф. Голога**, д-р хим. наук, профессор кафедры химии Северо-Кавказского федерального университета, г. Ставрополь, *с вопросами*: может ли быть связано увеличение числа кислотных центров в ряду $\text{SiO}_2 < \text{SiO}_2 + \text{Ni(L)} < \text{SiO}_2 + \text{Co(L)} < \text{SiO}_2 + \text{Cu(L)}$ с возрастанием степени гидролиза Cu^{2+} ? как определение кислотно-основных центров поверхности применяется в хроматографических измерениях?
2. **В.Я. Денисов**, д-р хим. наук, проф., заведующий кафедрой органической и физической химии Кемеровского государственного университета, *с замечаниями*: в подписи к рис. 8 вместо термина «полиароматические углеводороды» следовало указать «полициклические углеводороды»; при оценке хроматографических свойств новых сорбентов автор ограничивается лишь констатацией наблюдаемых экспериментальных фактов и не дает им теоретической интерпретации.
3. **В.Н. Сидельников**, д-р хим. наук, проф., заведующий аналитической лабораторией Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, *с замечаниями*: на приведенных хроматограммах (рис. 6-8) не указаны параметры использованных колонок; правильнее сравнить разделение смесей органических соединений на хелатсодержащих сорбентах с разделениями на уже известных для этих целей сорбентах.
4. **А.Ш. Рамазанов**, д-р хим. наук, проф., декан химического факультета, заведующий кафедрой аналитической и фармацевтической химии Дагестанского государственного университета, г. Махачкала, *с замечанием*: в автореферате не сказано, в чем заключается суть активации поверхностей промышленных силикагелей кипячением в разбавленной азотной кислоте с последующей сушкой.
5. **С.В. Дрогобужская**, канд. хим. наук,

ст. науч. сотр., старший научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, доцент кафедры химии и строительного материаловедения Мурманского государственного технического университета, и **А.И. Николаев**, чл.-корр. РАН, д-р техн. наук, заместитель директора Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, профессор кафедры химии и строительного материаловедения Мурманского государственного технического университета, *с замечаниями*: автореферат содержит много аббревиатур, не приведены погрешности полученных расчетных путем величин; *и с вопросами*: почему коэффициенты концентрирования выражены в %? почему сорбционное концентрирование из водных растворов рассматривается как твердофазная экстракция? 6. **В.В. Железнов**, д-р техн. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории сорбционных процессов Института химии ДВО РАН, г. Владивосток, **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 замечаниями*: рис. 11 не содержит расшифровки, на каком носителе проведены исследования; в табл. 8 неясно, какой параметр указан после знака \pm (стандартное отклонение)? на стр. 20 в предложении «основными органическими загрязнителями вод р. Ушайка являются углеводороды» требуется уточнение по типам углеводов; в работе не рассмотрена возможность модифицирования внутренних поверхностей кварцевых капилляров для получения современных капиллярных колонок. 7. **Ф.Х. Кудашева**, д-р хим. наук, проф., профессор кафедры аналитической химии Башкирского государственного университета, г. Уфа, и **В.Ю. Гуськов**, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии Башкирского государственного университета, г. Уфа, *с замечаниями*: следовало выполнить эксперимент не только с применением метода термодесорбции, но и элюированием растворителем адсорбированных на

поверхности изучаемых образцов аналитов, и сравнить степень извлечения; логично сравнивать качество газохроматографического разделения не с исходным Силохромом, а с модифицированными октильными и октадецильными группами образцами, как наиболее распространенными. 8. **С.В. Качин**, д-р хим. наук, профессор кафедры аналитической и органической химии Сибирского федерального университета, г. Красноярск, *с замечаниями*: в табл. 8 приведены результаты определения содержания углеводов в водных объектах без указания числа параллельных измерений и доверительной вероятности; представляется логичным новизну результатов оформить соответствующими патентами на изобретения. 9. **Т.Г. Черкасова**, д-р хим. наук, проф., директор института химических и нефтегазовых технологий Кузбасского государственного технического университета им. Т. Ф. Горбачева, г. Кемерово, и **В.В. Ченская**, канд. хим. наук, доцент кафедры химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов Кузбасского государственного технического университета им. Т. Ф. Горбачева, г. Кемерово, *с замечаниями*: не ясно, что происходит с адсорбированными молекулами воды в области $3400-3700\text{ см}^{-1}$ в результате замещения гидроксогрупп. 10. **А.П. Нечипоренко**, д-р хим. наук, профессор Санкт-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики, *без замечаний*. 11. **П.А. Петров**, канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, и **С.Н. Конченко**, д-р хим. наук, заведующий лабораторией химии полиядерных металл-органических соединений Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, *с замечаниями*: почему в результатах анализа сточных вод указано суммарное содержание орто- и пара-ксилола, если сорбенты $\text{SiO}_2 + \text{Cu}(\text{AA})$ и $\text{SiO}_2 + \text{Ni}(\text{MЭ})$ позволяют получить индивидуальные пики каждого изомера? 12. **А.И. Калашников**, канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории химии азотсодержащих соединений Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск, *с замечаниями*: в работе отсутствуют конкретные

данные о фракционном составе насадки и размерах хроматографической колонки, использованных при получении хроматограмм.

Авторы отзывов отмечают, что актуальность темы диссертационного исследования Е.А. Пахнутовой обусловлена тем, что создание новых сорбционных материалов с применением координационных соединений хелатного типа для модифицирования различных хроматографических сорбентов позволяет целенаправленно изменять структурные характеристики поверхности, природу межмолекулярных взаимодействий разнообразных классов органических соединений, оказывает влияние на селективность и эффективность разделения и существенно расширяет возможности газохроматографического анализа разнообразных классов органических соединений. Автором разработаны и путем химического модифицирования силикагелей с помощью ацетилацетонатов, этилацетонатов и малонатов 3d-металлов синтезированы новые термически стабильные сорбенты для газовой хроматографии, исследованы хроматографические свойства приготовленных неподвижных фаз, приведены примеры их использования для решения задач разделений тестовых смесей и конкретных аналитических задач. Разработанные адсорбенты могут найти применение при осуществлении пробоподготовки для селективного улавливания летучих органических соединений из воздуха и воды.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что **А.К. Буряк** является известным специалистом в области физикохимии поверхности полимерных адсорбентов, закономерностей хроматографического разделения смесей сложных органических соединений; **В.Н. Лосев** является известным специалистом в области приготовления модифицированных силикагелей для разделения сложных смесей, разработки физико-химических основ поверхностного концентрирования примесей; **Самарский государственный университет** известен своими фундаментальными работами и достижениями в области создания эффективных сорбентов для высокоэффективной жидкостной и газовой хроматографии, разработки физико-химических основ сорбционных процессов на границе раздела «газ-жидкость» и «газ-твердое тело».

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

определено влияние природы модифицирующего комплекса на кислотно-основные и хроматографические свойства полученных сорбентов;

установлена связь термодинамических характеристик сорбции, хроматографической полярности и селективности сорбентов по отношению к различным классам органических соединений с природой модифицирующего комплекса;

показана роль хелатов металлов на поверхности силикагелей при газоэкстракционном и твердофазном концентрировании летучих органических соединений из водных объектов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

выявлена связь между кислотно-основными свойствами поверхности сорбентов и природой поверхностно-привитого комплексного соединения, показывающая возможность варьирования концентрации кислотно-основных центров заменой лигандов или ионов металла-комплексобразователя в составе комплексного соединения;

установлена взаимосвязь хроматографических свойств сорбентов: времени удерживания, эффективности колонки, селективности разделения, полярности, а также термодинамических характеристик адсорбции различных органических веществ с природой привитого комплексного соединения и текстурными характеристиками Силохрома С-120 и Силипора 200.

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

получены высокоэффективные сорбенты с привитым слоем хелатов металлов, которые могут быть использованы для разделения алифатических, олефиновых, полициклических ароматических углеводородов и кислородсодержащих соединений при анализе сложных органических смесей;

представлены результаты применения хелатсодержащих сорбентов в процессе пробоподготовки методами динамической газовой экстракции и

твердофазной экстракции летучих органических соединений при анализе природных и сточных вод промышленных предприятий.

Рекомендации об использовании результатов диссертационного исследования. Полученные результаты могут быть использованы в организациях и учреждениях, занимающихся исследованиями в области создания полифункциональных материалов и изучения их физико-химических свойств, газовой хроматографии: Санкт-Петербургский государственный университет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Самарский государственный университет, Институт элементоорганических соединений РАН (г. Москва).

Оценка достоверности и новизны результатов исследования выявила:

Результаты получены на современном сертифицированном научном оборудовании с привлечением комплекса физико-химических и физических методов исследования: адсорбционная порометрия, элементный анализ, растровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, термогравиметрический анализ, ИК- и КР-спектроскопия, рН-метрия, спектрофотометрия, газовая хроматография; научные положения и выводы теоретически обоснованы, базируются на большом экспериментальном материале, находятся в согласии между собой и не противоречат известным физико-химическим закономерностям.

Научная новизна работы заключается в применении термически стабильных до 300 °С ацетилацетонатов 3d-металлов (Ni^{II} , Co^{II} , Cu^{II}), способных к проявлению специфических межмолекулярных взаимодействий для селективного разделения смеси высококипящих ароматических углеводородов, этилацетоацетатов (200 °С) и малонатов (220 °С) – кислородсодержащих органических веществ; в исследовании влияния состава модифицирующего комплекса в ряду сорбентов: $\text{SiO}_2 + \text{M}^{\text{II}}(\text{AA}) - \text{SiO}_2 + \text{M}^{\text{II}}(\text{АУЭ}) - \text{SiO}_2 + \text{M}^{\text{II}}(\text{МЭ})$ на кислотно-основные и сорбционные свойства силикагелей, хроматографические параметры: время удерживания, эффективность колонки, термодинамические характеристики адсорбции, полярность и селективность по отношению к различным классам органических веществ.

Личный вклад соискателя состоит в: обзоре литературы по теме диссертации, проведении синтеза хелатсодержащих сорбентов, изучении кислотно-основных и сорбционных свойств материалов, проведении хроматографических исследований. Результаты, включенные в диссертацию и выносимые автором на защиту, получены автором самостоятельно. Постановка задач исследований проведена соискателем совместно с научным руководителем. Полный объем эксперимента по представленным в диссертации результатам выполнен лично соискателем.

Диссертация соответствует п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, направленной на установление влияния природы органического лиганда и переходного металла-комплексобразователя в составе β -дикарбонильных комплексных соединений, привитых к поверхности силикагелей, на кислотно-основные и хроматографические свойства сорбентов, при использовании синтезированных сорбционных материалов для газоекстракционного и твердофазного концентрирования летучих органических соединений из водных объектов в хроматографическом анализе, имеющей значение для развития газовой хроматографии и физической химии.

На заседании 17.12.2015 г. диссертационный совет принял решение присудить **Пахнутовой Е.А.** учёную степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 15 докторов наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящего в состав совета, проголосовали: за – 16 против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель

диссертационного совета

Ученый секретарь

диссертационного совета

17.12.2015 г.



Водянкина Ольга Владимировна

Мальков Виктор Сергеевич