

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Волчек Виктории Викторовны

«Применение гибридных методов для изучения состава полиядерных гидроксокомплексов родия(III) и полиоксометаллатов в растворах»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия (химические науки)

Актуальность работы

Можно заключить, что с внедрением в аналитическую практику высокопроизводительных многоэлементных методов анализа, таких как атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС-ИСП) и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), задача элементного анализа в целом решена. Ряд возникающих проблем при определении элементов (наложение спектральных линий в АЭС-ИСП, влияние полиатомных интерференций в МС-ИСП) решаются с использованием соответствующих способов пробоподготовки или применением специальных устройств, например, реакционно-столкновительной ячейки в методе МС-ИСП.

Однако проблема определения химических форм элементов до настоящего времени остается достаточно сложной задачей и предполагает использование высокоэффективных методов их разделения, таких как высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) и капиллярный зонный электрофорез (КЗЭ). Использование в качестве детекторов для ВЭЖХ и КЗЭ АЭС-ИСП и МС-ИСП спектрометров позволило создать новые гибридные методы анализа и решить ряд задач по определению форм химических элементов в водных растворах, например As(V) и As(III), Se(VI) и Se(IV) и др. Более сложная задача возникает при определении полиядерных форм химических элементов, содержащих один или несколько различных по природе элементов.

В связи с этим диссертационная работа Волчек В.В., посвященная изучению полиядерных комплексов родия(III) и полиоксометаллатов в водных растворах с использованием гибридных методов, сочетающих эффективное их разделение и последующее спектроскопическое определение элементного и молекулярного состава, является *актуальной*.

Объем и структура диссертационной работы

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, изложена на 145 страницах машинописного текста, содержит 35 рисунков, 17 таблиц, состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов, списка литературы из 271 наименования и 2 приложений.

Во введении приведена актуальность диссертационной работы, степень разработанности темы исследования, цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы диссертационного исследования, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, публикации, степень достоверности результатов исследования и соответствие паспорту специальности.

В первой главе (обзор литературы) приведены основные сведения о хроматографических методах разделения химических веществ, о капиллярном зонном электрофорезе и их сочетании с различными типами детекторов. Основное содержание литературного обзора касается рассмотрения полиядерных аква- и гидроксокомплексов родия(III), сложности их идентификации в силу взаимных превращений в водных растворах. Склонность комплексов родия(III) к полимеризации с образованием смеси полиядерных форм неизвестного состава затрудняет их идентификацию с использованием стандартных методов исследования.

Заключительная часть литературного обзора посвящена рассмотрению полиоксометаллатов – полиядерных комплексов переходных металлов, которые в водных растворах склонны к образованию различных форм. Рассмотрены различные методы их исследования и отмечается, что компоненты в индивидуальной форме недоступны или их выделение трудоемко.

На основании рассмотрения различных методов разделения и идентификации химических форм элементов сформулировано предположение о перспективности использования гибридных методов, сочетающих разделение полиядерных комплексов с последующим определением элементов в on-line режиме высокочувствительными методами атомно-эмиссионной и масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой и с ионизацией электрораспылением.

Достоинством литературного обзора является последовательность изложения основных подходов и процедур, опубликованных в литературе,

при этом структура литературного обзора органически связана со структурой экспериментальной части. Следует отметить две положительные черты обзора литературы: первая - это краткое введение, в котором рассмотрена структура литературного обзора, что акцентирует внимание при его прочтении, вторая - это заключение по каждому разделу и по всему литературному обзору в целом, в которых кратко сформулированы общие подходы к разделению и идентификации полиядерных соединений, нашедшие реализацию в экспериментальной части.

Во второй главе диссертации (экспериментальная часть) подробно рассмотрено использованное в работе оборудование, реактивы и объекты исследования, методики исследования с использованием гибридных схем анализа. Впечатляет перечень используемого в работе современного аналитического оборудования. Для исследований методом КЗЭ использовали систему Agilent Technologies G1600AX со спектрофотометрическим детектором на основе диодной матрицы. Для сочетания КЗЭ с масс-спектрометрическим детектированием использован ИСП-МС спектрометр Agilent Technologies 8800 с интерфейсом Teledyne CETAC Technologies «CEI-100». Исследования методом ВЭЖХ проводили на хроматографе фирмы ЭкоНова «Миллихром А-02». Для реализации гибридного метода ВЭЖХ-ИСП-АЭС применяли ИСП-АЭС спектрометр Thermo Fisher Scientific «iCap 6500 Duo». В качестве масс-селективного детектора для ВЭЖХ применен масс-спектрометр с ионизацией электрораспылением Agilent Technologies 6130 MS.

Третья глава посвящена изучению полиядерных аква- и гидроксокомплексов родия(III) с использованием капиллярного электрофореза с ультрафиолетовым и масс-спектрометрическим детектированием. Показано, что в слабокислых водных растворах присутствуют мономерные, димерные, тримерные и тетрамерные комплексы родия(III). Приведены исследования влияния на разделение полиядерных форм родия(III) природы фонового электролита, рН раствора, приложенного напряжения. Идентификация разделяемых соединений проведена по электронным спектрам поглощения и электрофоретической подвижности. Для подтверждения пика на электрофореграмме, соответствующего димерному соединению родия(III), использован препаративно синтезированный комплекс $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

В четвертой главе приведены результаты исследования смеси комплексов родия(III) гибридными методами ВЭЖХ-ИСП-АЭС и ВЭЖХ-

ЭСИ-МС. Показано, что эффективное хроматографическое разделение полиядерных форм родия(III) достигается при использовании ион-парной обращено-фазовой ВЭЖХ (ИП ОФ ВЭЖХ) с додецилсульфатом натрия в качестве ион-парного реагента в изократическом режиме с подвижной фазой вода-ацетонитрил. Проведена оценка согласованности разделяемых ВЭЖХ соединений, анализом фракций методом КЗЭ. Методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (МС-ЭСИ) определена молекулярная масса образующихся в водных растворах полиядерных комплексов родия(III).

Пятая глава посвящена исследованию различных типов полиоксометаллатов в растворах методами ВЭЖХ-ИСП-АЭС и ВЭЖХ-ЭСИ-МС.

Положительным моментом являются заключения, сделанные автором по каждой главе экспериментальной части, в которых кратко рассмотрены преимущества и недостатки выбранных подходов, достигнутые результаты, в том числе, с точки зрения химических свойств соединений.

Научная новизна исследований и полученных результатов

Предложена методология изучения состава сложных многокомпонентных смесей неорганических комплексов на основе сочетания высокоэффективных методов разделения с элемент- и масс-селективными детекторами.

Продемонстрирована возможность применения методов капиллярного зонного электрофореза и ион-парной обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии для разделения компонентов смесей с их последующей идентификацией на примере полиядерных комплексов родия(III) и комплексных полиоксометаллатов.

Предложенный комплекс гибридных методов анализа позволяет идентифицировать различные полиядерные формы родия(III), образующиеся в процессе синтеза, и определить состав ранее не исследованных полиоксометаллатов без использования индивидуальных соединений для их идентификации.

Впервые продемонстрирована возможность применения гибридного метода ВЭЖХ-ЭСИ-МС для определения состава многокомпонентных растворов полиоксометаллатов на примере изучения смеси, полученной в процессе синтеза полиоксометаллатов с металлоорганическим фрагментом, содержащим рутений.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Получена новая информация о составе смеси полиядерных комплексов родия(III) в водном растворе.

Методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС установлен состав новых, ранее не исследованных полиоксометаллатов: $[\{(C_6H_6)Ru\}_x VNb_{12}O_{40}]^{n-}$, $[Pt\{Sb(OH)_2\}W_5O_{22}]^{7-}$, $[SiW_{11}O_{39}\{Ru(NO)\}]^{5-}$, $[PMo_{12-x}Nb_xO_{40}]^{n-}$ без применения индивидуальных соединений для их идентификации.

На основании проведенных исследований сформирована методология изучения сложных смесей комплексных соединений в растворе современными гибридными методами, опробована при идентификации полиядерных комплексов родия(III) и полиоксометаллатов различного состава и строения.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов не вызывает сомнений. Эксперимент выполнен на хорошем уровне с использованием современных гибридных методов анализа и аналитических приборов. Для разделения смесей соединений использованы высокоэффективная жидкостная хроматография и капиллярный зонный электрофорез, для определения элементного состава анализируемых соединений использованы многоэлементные методы анализа, такие как АЭС-ИСП, МС-ИСП, а для молекулярного состава – метод МС-ЭСИ.

Объем проведенных исследований достаточен для обоснования выносимых на защиту положений. Применяемые реактивы, приборы и методы исследования соответствуют намеченной цели и задачам. Разрабатываемые подходы и полученные результаты сопоставлены с литературными данными, на которые в тексте диссертации имеются соответствующие ссылки.

Обоснованность положений, выносимых на защиту, и выводов по работе

Положения, выносимые на защиту, в части исследования эффективности разделения анализируемых соединений и их состава, методологии измерений не вызывают возражений, имеют определенную научную новизну, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы по работе соответствуют ее содержанию, базируются на большом экспериментальном материале и не противоречат имеющимся литературным данным.

Значение результатов диссертации для науки и производства

Полученные в диссертационной работе Волчек В.В. результаты имеют важное теоретическое и практическое значение при определении форм химических элементов в водных растворах, в частности, при определении элементного состава и молекулярной массы полиядерных комплексных соединений гибридными методами анализа, сочетающими разделение и их последующее определение методами АЭС-ИСП и МС-ИСП. Разработанные подходы к разделению сложных молекулярных соединений и определению их элементного состава могут использоваться при анализе других многокомпонентных смесей сложных по составу соединений.

Научные и прикладные результаты диссертации могут быть рекомендованы для использования в аналитических лабораториях занимающихся синтезом и исследованием состава сложных многокомпонентных соединений, в том числе полиядерных комплексов металлов, например, в Институте общей и неорганической химии РАН (г. Москва), Институте неорганической химии РАН (г. Новосибирск).

Результаты исследования представляют несомненный интерес для специалистов других научно-исследовательских организаций и высших учебных заведений, занимающихся использованием современных гибридных методов исследования и определением химических форм элементов.

По материалам диссертации опубликовано 6 статей, 5 из которых входят в базу цитирования Web of Science. Результаты работы доложены на конференциях различного уровня и опубликованы в 5 тезисах докладов и 1 сообщении.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы. Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям; работа логично и последовательно изложена, аккуратно оформлена.

По диссертационной работе следует сделать следующие замечания:

1. На рис. 16 представлена электрофореграмма смеси полиядерных комплексов Rh(III), полученная с использованием ИСП-МС спектрометра в качестве элемент-селективного детектора для КЗЭ. Исходя из нее, по интенсивности или площади пика можно примерно оценить содержание родия в каждом полиядерном и мономерном комплексе. Содержание родия уменьшается в ряду тетрамер>тример>мономер>димер. На рис. 20

представлена хроматограмма смеси полиядерных комплексов Rh(III), полученная при использовании в качестве детектора для ВЭЖХ спектрометра ИСП-АЭС. Из данной хроматограммы, следует, что содержание родия уменьшается в ряду мономер>димер>тример>тетрамер. С чем связано различное содержание родия в смеси при КЗЭ и ВЭЖХ разделении и определении содержания родия спектроскопическими методами?

2. В разделе 3.2 описаны условия разделения полиядерных комплексов Rh(III) методом КЗЭ и показано значительное влияние рН раствора на эффективность разделения. Смещение рН даже на 0,2 приводит к существенному изменению электрофореграммы. А в разделе 4.2. показано применение ВЭЖХ с последующим анализом фракций комплексов Rh(III) КЗЭ. Как в таком случае достигалось оптимальное значение рН 2,6 в растворе после элюирования? Органические вещества оказывают значительное влияние на эффективность разделения различных соединений методом КЗЭ. Однако в работе не отражено влияние ион-парного реагента и ацетонитрила на определение полиядерных комплексов родия(III) методом КЗЭ после их разделения методом ВЭЖХ.
3. В разделе 3.2.1 Автор показывает влияние рН фонового электролита на качество и эффективность разделения форм родия(III) методом капиллярного электрофореза. Незначительное изменение рН с 2,7 до 3,1 и выше приводит к появлению дополнительных пиков на электрофореграммах (рис. 9), что свидетельствует о появлении дополнительных форм, присутствие которых Автор объясняет неконтролируемыми процессами протонирования/депротонирования концевых аквалигандов и связанные с этим изменения зарядов и степени гидратации форм. Однако в главе 4 при хроматографическом разделении форм родия в качестве элюента Автор использует смесь 1 мМ хлорной кислоты (рН 3), что, как показано в п. 3.2.1 приводит к появлению дополнительных полиядерных форм родия(III). Чем в таком случае объясняется стабильность форм при их хроматографическом разделении, о которой Автор утверждает на стр. 87 диссертации?
4. Автор на основании большого количества косвенных данных, полученных различными методами, достаточно убедительно доказывает состав полиядерных комплексов Rh(III). Однако, только для димерного комплекса автор использовал «стандартный образец состава» - препаративно синтезированный комплекс $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Почему для

доказательства составов других (тетрамерного и тримерного) комплексов автор не использовал «стандартные образцы состава» данных комплексов?

5. На стр. 65 приведено соединение $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2$, как исходное для синтеза полиядерных форм. Однако и внешняя и внутренняя сфера данного соединения имеют положительный заряд, и такое соединение вряд ли может существовать.

Заключение

Сделанные замечания не являются принципиальными и не снижают общей положительной оценки работы. Диссертационная работа Волчек Викторией Викторовны «Применение гибридных методов для изучения состава полиядерных гидроксокомплексов родия(III) и полиоксометаллатов в растворах», представляет законченную научно-квалификационную работу на актуальную тему, содержащую большой экспериментальный и теоретический материал, проработки научной новизны и практической значимости. В диссертационной работе на основании выполненных автором исследований решена задача комплексного подхода к изучению составов сложных полиядерных соединений гибридными методами, сочетающими высокоэффективное разделение анализируемых соединений и определение их элементного состава методами АЭС-ИСП и МС-ИСП, а также молекулярного состава с использованием метода МС-ЭСИ.

Поставленная цель достигнута, а задачи исследования – выполнены. В работе представлен достаточный объем экспериментальных и теоретических данных, грамотная интерпретация которых подтверждает обоснованность выводов и свидетельствует о высоком научном уровне представленной к защите работы.

По объему, актуальности, уровню научных и практических результатов диссертационная «Применение гибридных методов для изучения состава полиядерных гидроксокомплексов родия(III) и полиоксометаллатов в растворах», соответствует пунктам паспорта специальности 1.4.2. Аналитическая химия (химические науки): п. 2. «Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др)»; п. 9. «Анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения».

Представленная работа является законченным научным исследованием и полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении

ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Волчек Виктория Викторовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия (химические науки).

Доктор химических наук, профессор,
старший научный сотрудник НЛ-2
научно-исследовательской части
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный
университет»

Лосев Владимир Николаевич

20.09.2021 г.

Подпись Лосева В.Н. заверяю
Ученый секретарь Ученого Совета
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный
университет»

И.Ю. Макаrchук

тел. раб. +7(391)206-20-10

тел. моб. 8-913-537-77-29

E-mail: losevvn@gmail.com

660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»