

Отзыв

официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Волчек Викторией Викторовной на тему:

«Применение гибридных методов для изучения состава полиядерных гидроксокомплексов родия(III) и полиоксометаллатов в растворах»
по специальности – 1.4.2. – Аналитическая химия (химические науки)

Актуальность темы исследования. Определение молекулярной структуры и химических форм элементов является в настоящее время предметом пристального внимания. Причина этого интереса обусловлена тем, что определение общей концентрации элемента недостаточно для понимания его химической, биологической и токсикологической активности. Потребность в вещественном анализе и возможность однозначного определения индивидуальных форм комплексных соединений имеют большое значение в таких областях как гомогенный и гетерогенный катализ, токсикология, аффинаж металлов платиновой группы (МПГ) и др.

Наименее изученной из всех МПГ является аналитическая химия родия, включая ионный обмен, экстракцию, комплексообразование и катализ. Отсутствуют работы, посвященные исследованию полиядерных комплексов родия(III) с мостиковыми гидроксолигандами в растворах с применением хроматографических и электрофоретических методов в сочетании с элемент- и масс-селективными детекторами. Большинство работ в этом направлении сосредоточено на разделении комплексов металлов разных элементов, а не на определении различных химических форм конкретного элемента. Ни в одном из опубликованных исследований предполагаемые полиядерные формы не были изолированы и полностью охарактеризованы. При этом каталитическая активность катализатора, содержащего смесь полиядерных комплексов, в три раза выше, чем на основе моноядерного гидроксокомплекса родия(III).

Серьезной проблемой при изучении гидроксокомплексов родия(III) является их склонность к образованию в растворе химических форм с различной степенью полимеризации, находящихся в равновесии друг с другом. Есть проблемы и с идентификацией этих форм: отсутствие стандартных образцов, однотипные электронные спектры поглощения олигомеров, ограниченный диапазон стабильности.

Таким образом, решаемая в диссертационной работе Волчек Викторией Викторовной задача – разработка методологии изучения состава полиядерных комплексов родия(III) и полиоксометаллатов (ПОМ) методами капиллярного электрофореза (КЭ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с различными детектирующими системами - является крайне **актуальной**.

Научная новизна. Предложена методология изучения состава сложных многокомпонентных смесей неорганических комплексов на основе сочетания электрофоретических и хроматографических методов разделения с элемент- и масс-

селективными детекторами (ИСП-АЭС и ИСП-МС). На примере полиядерных комплексов родия(III) и комплексных полиоксометаллатов продемонстрирована возможность применения методов капиллярного зонного электрофореза и ион-парной ОФ ВЭЖХ для разделения компонентов смесей с последующей идентификацией в отсутствие стандартных образцов.

Установлено, что предложенное сочетание гибридных методов позволяет идентифицировать полиядерные формы родия(III) формирующиеся в процессе синтеза $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, $[\text{Rh}_3(\mu\text{-OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$, $[\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$. Впервые убедительно продемонстрирована возможность применения метода ВЭЖХ-ЭСИ-МС для определения состава многокомпонентных растворов полиоксометаллатов на примере смеси, полученной в процессе синтеза полиоксометаллатов с металлоорганическим фрагментом, содержащим рутений.

Теоретическая и практическая значимость работы. На примере полиядерных комплексах родия(III) и полиоксометаллатах сформирована методология изучения сложных смесей комплексных соединений в растворе, которая может быть распространена и на другие системы неорганических комплексов для получения информации относительно их вещественного состава, а также использована при выборе оптимальной стратегии неорганического синтеза новых соединений и материалов на их основе.

Методами ВЭЖХ-УФ, КЗЭ-УФ, ВЭЖХ-ИСП-АЭС, КЗЭ-ИСП-МС и ВЭЖХ-ЭСИ-МС получена новая информация о составе смеси полиядерных комплексов родия(III) в растворе, формирующихся в процессе полимеризации. Методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС идентифицированы ранее не исследованные полиоксометаллаты $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}]_x\text{VnNb}_{12}\text{O}_{40}]^n$, $[\text{Pt}\{\text{Sb}(\text{OH})_2\}_2\text{W}_5\text{O}_{22}]^{7-}$, $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]^{5-}$, $[\text{PMo}_{12-x}\text{Nb}_x\text{O}_{40}]^{n-}$ без применения индивидуальных соединений.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения исследования, согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью различных физико-химических методов, а также их соответствием с данными других исследований. Результаты работы опубликованы в высокорейтинговых международных и российских журналах и прошли широкую апробацию на Всероссийских научно-исследовательских конференциях.

Соответствие специальности 1.4.2. Аналитическая химия (химические науки). Диссертационная работа соответствует пункту 2 «Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.)» и пункту 9 «Анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения» паспорта специальности 1.4.2. Аналитическая химия (химические науки).

Объем и структура работы. Оценка содержания диссертации.

Работа представлена на 145 страницах, содержит 35 рисунков, 17 таблиц, 2 приложения. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, трех глав с обсуждением результатов, заключения и выводов, а также списка литературы, содержащего 271 ссылку.

Литературный обзор. *Первая глава* диссертации представляет собой обзор литературы, в котором обсуждаются подходы, применяемые к изучению состава полиядерных гидроксокомплексов родия(III) и полиоксометаллатов. Рассмотрены аналитические возможности различных вариантов ВЭЖХ и капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) для изучения процессов синтеза, идентификации и трансформации комплексов металлов. Особое внимание уделено методам анализа, в основе которых лежит сочетание методов КЭ и ВЭЖХ с элемент- и масс-селективными детекторами. В специальном разделе обсуждаются структурные особенности полиядерных гидроксокомплексов родия(III) и полиядерных оксокомплексов переходных металлов, склонных к образованию многокомпонентных растворов, содержащих отрицательно заряженные формы. Таким образом, идентифицировать различные формы конкретного элемента в многокомпонентном образце возможно лишь при сочетании какого-либо метода разделения с элемент- или масс-селективным детектором.

Тщательный анализ имеющихся публикаций позволил автору диссертационного исследования заключить, что поскольку особенностью химии родия и полиоксометаллатов является склонность к образованию многокомпонентных растворов, содержащих заряженные комплексы в виде смесей равновесных форм с различным зарядом и размерами, перспективным и информативным для их одновременного определения могут быть методы ВЭЖХ и КЗЭ в сочетании с атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), а также в сочетании с масс-спектрометрией как с ионизацией электрораспылением (ЭСИ-МС), так и с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), что принципиально в отсутствии стандартных образцов.

Во второй главе описано применяемое оборудование и реактивы, дана характеристика полиядерных гидроксокомплексов родия(III) и полиоксометаллатов (ПОМ); представлены методики электрофоретических экспериментов в режиме КЗЭ и КЗЭ-ИСП-МС; условия проведения анализов методами ион-парной ВЭЖХ-УФ, ВЭЖХ-ИСП-АЭС и ВЭЖХ-ЭСИ-МС; измерения соотношений интенсивностей спектральных линий элементов методом ИСП-АЭС с целью дальнейшего расчета атомных соотношений в составе (ПОМ) по данным ВЭЖХ-ИСП-АЭС.

Третья глава посвящена результатам исследований полиядерных комплексов родия(III) методом КЗЭ со спектрофотометрическим и масс-спектрометрическим детектированием. Капиллярный зонный электрофорез предлагает уникальные возможности для решения задач вещественного анализа. Диссертантом оптимизированы условия электрофоретического разделения смеси полиядерных комплексов родия(III) с мостиковыми гидроксолигандами и методом КЗЭ изучена поликонденсация мономерного комплекса родия(III). Необходимость в постановке этой серии экспериментов строго аргументирована, поскольку каталитическая активность зависит от структуры активного центра катализатора.

Идентификация полимерных форм родия(III) в смеси оказалась наиболее сложной задачей. Первичную их идентификацию диссертант проводил по спектрам поглощения фракций, соответствующих аналитическим сигналам, зарегистрированным при электрофоретическом анализе. Для подтверждения полученных результатов были использованы закономерности электрофоретической миграции аналитов и метод добавок тех из них, которые были доступны в виде индивидуальных соединений. Сочетания КЗЭ с

ИСП-МС подтвердило наличие в смеси четырех компонентов, содержащих родий, однако не позволило оценить стехиометрические соотношения элементов для определения состава полиядерных форм. Это, в свою очередь, побудило диссертанта искать иные подходы для идентификации полиядерных комплексов родия(III) в растворе.

В *четвертой главе* представлены результаты изучения смеси комплексов родия(III) методами ВЭЖХ в сочетании с ИСП-АЭС и ЭСИ-МС. Поскольку олигомеры Rh(III) в водных растворах имеют положительный заряд, для их разделения целесообразно использовать анион-парную обращенно-фазовую ВЭЖХ. В итоге, диссертант предлагает и реализует подходы для изучения состава смеси полиядерных форм родия с применением ВЭЖХ в сочетании с различными методами детектирования.

С целью подтверждения отсутствия трансформации олигомеров родия(III) в процессе ИП-ОФ-ВЭЖХ разделения автор диссертационного исследования использовал путь, основанный на сочетании хроматографического разделения с ИСП-АЭС детектированием, а также с последующим вводом каждой из фракций, соответствующей конкретному хроматографическому пику, в кварцевый капилляр системы КЗЭ. Оптимизированы условия градиентного режима разделения и детектирования смеси комплексов родия методами ВЭЖХ-УФ и ВЭЖХ-ИСП-АЭС. Предварительная идентификация пиков, как и в случае с КЗЭ, проведена в соответствии с электронными спектрами поглощения аквагидроксикомплексов родия(III).

Принципиальным результатом является тот факт, что применение гибридного метода, сочетающего хроматографическое разделение с масс-селективным детектированием ВЭЖХ-ЭСИ-МС позволило идентифицировать все формы в смеси полиядерных комплексов родия(III) без использования стандартных образцов благодаря мягкой ионизации, сохраняющей состав исходных комплексов. Использование КЗЭ в качестве дополнительного средства контроля качества разделения и подтверждения отсутствия возможных трансформаций аналитов в ходе ВЭЖХ-анализа вследствие разбавления или возможного взаимодействия с подвижной фазой ВЭЖХ представляется вполне обоснованным. Таким образом, методы КЗЭ и ВЭЖХ явились референтными по отношению друг к другу: полученные данные о составе полиядерных комплексов родия(III) с применением КЗЭ и ВЭЖХ-ИСП-АЭС хорошо согласуются между собой.

Диссертант при выборе стратегии получения максимально достоверной информации принял во внимание тот факт, что методы ИСП-МС и ИСП-АЭС позволяют сделать заключение о содержании конкретного элемента в образце, а масс-спектры аналитов, полученные с помощью масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ЭСИ-МС), предоставят информацию о молекулярной массе соединения и характере фрагментации его молекул. В работе установлено, что для каждой фракции, выходящей из колонки, наблюдается характерный масс-спектр, причем каждый пик ВЭЖХ соответствует строго одной полиядерной форме родия, присутствующей в растворе. Порядок выхода полиядерных комплексов по рассчитанным массам, совпадал с полученной в предварительных экспериментах со спектрофотометрической идентификацией фракций, что и подтвердило корректную идентификацию аналитов.

В *пятой главе* обсуждаются результаты применения методов ВЭЖХ-ИСП-АЭС и ВЭЖХ-ЭСИ-МС для изучения состава различных типов полиоксометаллатов в растворе.

При выборе метода исследования диссертанту необходимо было учитывать свойства конкретного полиоксометаллата и целый ряд обстоятельств. Идентификация химических форм представляет особый интерес для платиновых металлов (МПП), химические соединения которых отличаются большим многообразием за счет склонности к комплексообразованию и гидролизу в растворах, возможности существования в разных степенях окисления. Одновременное присутствие нескольких форм ПОМ в растворе ограничивает применение прямого метода ЭСИ-МС: интерпретация ЭСИ-МС спектров с перекрывающимся изотопным распределением для различных форм усложняется. Достоинством атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой является возможность одновременного многоэлементного детектирования, что в совокупности с предварительным хроматографическим разделением позволило автору диссертационного исследования рассчитать атомное соотношение элементов, входящих в состав ПОМ, для всех детектируемых пиков.

В случае ВЭЖХ-ЭСИ-МС имеется возможность предварительного разделения компонентов пробы с последующей масс-спектральной идентификацией аналитов в режиме онлайн. Однако ограничением могло явиться наличие ион-парного реагента в элюенте. По этой причине для их разделения диссертант использовал обращенно-фазовую ВЭЖХ с ион-парным реагентом катионной природы (ТВАОН). Ему удалось найти компромисс между концентрацией ион-парной добавки, необходимой для разделения двух пиков и реализации успешного сочетания ВЭЖХ и ЭСИ-МС, и оценить минимально допустимую концентрацию ТВАОН при хроматографическом разделении. Благодаря применению ВЭЖХ-ИСП-АЭС с помощью модифицированного подхода были определены атомные соотношения элементов полиоксометаллатов и установлено, что применение гибридного метода ВЭЖХ-ЭСИ-МС в значительной степени упрощает идентификацию ПОМ без использования для этой цели индивидуальных соединений даже в присутствии ион-парного агента.

В работе оптимизирован подход к расчету атомных соотношений, основанный на постоянстве соотношения интенсивностей линий двух элементов для ИСП-АЭС анализа и не требующий учета разбавления пробы элюентом при хроматографическом разделении и точного определения концентрации элемента в составе исследуемого комплекса. Существенно, что для градуировки необходимо было приготовить лишь одного раствора, содержащего два (или более) элемента известной концентрации, в котором по данным элементного анализа методом ИСП-АЭС измеряется соотношение интенсивностей линий двух элементов при одной концентрации (для 1 ppm). Данные ВЭЖХ-ИСП-АЭС обеспечили идентификацию двух аналитов, содержащих ниобий, ванадий и рутений в различных атомных соотношениях. Рассчитанное соотношение ниобия к ванадию оказалось равным 12 и одинаковым для обоих пиков, тогда как соотношение Nb/Ru различается, что указывает на существование двух равновесных форм, которые можно отнести к анионам.

При выполнении исследований было также принято во внимание, что для ВЭЖХ-ИСП-МС характерна большая чувствительность и эффективность, чем в случае ВЭЖХ-ЭСИ-МС. Кроме того, использование ИСП-МС обеспечивает определение концентраций отдельных форм и содержания в каждой из них, в то время как количественный анализ с помощью ВЭЖХ-ЭСИ-МС затруднителен ввиду возможного подавления или усиления

сигнала аналита из-за матричного эффекта. Для подтверждения чистоты наблюдаемых пиков, диссертантом рассчитано атомное соотношение элементов в каждой точке ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограммы для всех пар детектируемых спектральных линий. Атомные соотношения пар спектральных линий Nb/V и Nb/Ru были постоянными по ходу всего профиля элюции для обоих пиков; следовательно, можно было заключить, что они не содержат примесей, и в смеси полиоксометаллатов присутствуют только две равновесные формы. Для подтверждения правильности идентификации диссертант вновь обратился к уже зарекомендовавшему себя при изучении полиядерных комплексов родия(III) гибриднему методу ВЭЖХ-ЭСИ-МС, преимущество которого заключается в том, что соответствующий масс-спектр записывается в каждой точке хроматограммы в режиме онлайн во время хроматографического разделения. Это позволило выделить масс-спектр каждого пика и идентифицировать все предварительно разделенные в ВЭЖХ-колонке компоненты смеси. Сигналы подвижной фазы, которые также присутствуют в спектрах разделенных пиков, соответствующих анионам ПОМ, были исключены из процедуры отнесения пиков для упрощения интерпретации масс-спектров.

Таким образом, по данным, полученным методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС, рассчитаны атомные соотношения Mo/Nb для всех детектируемых пиков. Обнаружено, что при использовании фосфомолибденовой кислоты и комплекса ниобия $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ продуктами реакции являются только анионы $[\text{PMo}_{11}\text{NbO}_{40}]^{4-}$ и $[\text{PMo}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}]^{5-}$ вне зависимости от соотношения исходных реагентов. Однако было установлено, что увеличение концентрации ниобия вызывает разрушение структуры ПОМ, чем и объяснялось резкое снижение интенсивности ВЭЖХ-ИСП-АЭС сигналов молибдена и ниобия.

По работе возник ряд вопросов и замечаний

1. Известно, что метод масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ЭСИ-МС) в основном применим к стабильным полиоксоанионам.

Что можно сказать о стабильности исследуемых полиоксоанионов? Как нивелировался матричный эффект в условиях ВЭЖХ-ЭСИ-МС?

2. На стр. 65 отмечается: *Аквагидроксикомплексы родия(III) присутствуют в растворе в виде катионов, поэтому разделение проводили при положительной полярности. Однако в процессе проведения разделения в течение длительного времени на электрофореграмме не наблюдалось появления пиков, тогда как при промывке капилляра под давлением воспроизводимо регистрировался сигнал. Поэтому целесообразно было провести анализ со сменой полярности...* Разве это было не очевидно?!

Или другое очевидное утверждение: *...Оказалось, что при варьировании pH происходит не только изменение эффективности разделения, но и времен миграции компонентов смеси.*

3. В тексте: *Пик 1 отнесен к тетрамерному комплексу $[\text{Rh}(\mu\text{-OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$, поскольку предполагалось, что он является продуктом поликонденсации и присутствует в смеси, однако спектр этой формы не был ранее зарегистрирован и в литературе не упоминается.*

Сколько все-таки надежно идентифицирован тетрамер?

4. Как объяснить тот факт, что соотношение заряда к радиусу для димера и тетрамера незначительно увеличивается с увеличением pH электролита, а для мономера и тримера, наоборот, уменьшается?
5. На стр. 80 указано: *...отношение сигналов тетрамерного и тримерного комплексов было сделано в соответствии с литературными данными, а также на основании закономерностей электрофоретической миграции этих соединений.* О каких закономерностях идет речь?
6. Есть замечания терминологического и стилистического характера. В тексте указано, что *... в настоящее время разделительные и гибридные методы применяются в качестве основных для решения сложных аналитических задач.* Такое разграничение применяемых методов в работе не совсем корректно, поскольку методы ВЭЖХ и КЭ тоже являются гибридными, так как обеспечивают разделение аналитов и их определение;

на стр. 59 сказано, что капилляр *заполняли разделительным электролитом.* Есть строгая терминология в методе капиллярного электрофореза, т.е. капилляр заполняют *фоновым электролитом.*

Имеются неудачные выражения: *количественное определение* (стр. 40); если определение, то оно количественное; *скорость миграции пика* (стр. 48); *...воспроизводимо выходил пик* (стр. 48); *контроль положения пиков* (стр. 68) *...вносят вклад соответствующая протонированная и депротонированная формы* ($[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ и $[Cr(OH)(H_2O)_5]^{2+}$). Почему не гидратированная и дегидратированная?

На стр. 18. Утверждается, что *МЭЖХ чаще используется для анализа нейтральных аналитов* и приводится ссылка для определения неорганических катионов [57] Liu, B.F., Liu, L. Bin, Cheng, J.K. Analysis of inorganic cations as their complexes by capillary electrophoresis //

Высказанные замечания не сказались на самом благоприятном впечатлении от этой диссертационной работы и ее высокой оценке. Выполнено оригинальное исследование и достигнуты результаты, имеющие научную и практическую значимость. Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям действующих нормативных документов. Работа логично и четко изложена, практически не содержит опечаток. По материалам диссертации опубликовано 6 статей, из них 1 статья в российском и 5 статей в международных рецензируемых журналах, которые входят в перечень индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. Результаты диссертационного исследования доложены на представительных научных конференциях. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 5 докладов. Содержание автореферата и опубликованных трудов диссертанта полностью отвечает содержанию диссертации.

Исследование поддержано стипендиями Президента и Правительства Российской Федерации.

Заключение. Диссертация Волчек В.В. является цельной и завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему, связанную с приоритетными направлениями и программами развития отечественной фундаментальной и прикладной науки с использованием современных концепций и экспериментальных методологий и содержит решение важной задачи, состоящей в разработке методологии изучения состава сложных многокомпонентных смесей неорганических комплексов на основе сочетания электрофоретических и хроматографических методов разделения с элемент- и масс-селективными детекторами (ИСП-АЭС и ИСП-МС). По актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, степени обоснованности положений и выводов диссертационная работа Волчек Виктории Викторовны полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

На основании вышесказанного считаю, что диссертационная работа Волчек Виктории Викторовны «Применение гибридных методов для изучения состава полиядерных гидроксокомплексов родия(III) и полиоксометаллатов в растворах» является завершенным квалификационным научным исследованием, выполненным на актуальную тему на высоком научном уровне, обладает научной новизной и практической значимостью и соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции Постановлений Правительства Российской Федерации от 21.04.2016 г. № 335, от 02.08.2016 г. № 748, от 29.05.2017 г. № 650, от 28.08.2017 г. № 1024, от 01.10.2018 г. № 1168, от 26.05.2020 г. № 751), 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)

Официальный оппонент:

Доктор химических наук.

Профессор кафедры органической химии

Института химии

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский Государственный Университет»

Карцова Людмила Алексеевна

Контактные данные: e-mail: kartsova@gmail.com

Специальность, по которой официальным оппонентом

защищена диссертация: 02.00.02 – Аналитическая химия

Адрес места работы: 198504, Россия, Санкт-Петербург, г. Петергоф,

Университетский просп., д. 26, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский Государственный Университет»

Тел.: +7(812)428-40-44; e-mail: l.kartsova@snbu.ru

Подпись сотрудника

Карцова Л.А.

_____ удостоверяю:

И.о. начальника
отдела кадров № 3
И.И. Константинова

Константинова

Документ
в порядке исполнения
трудовых обязанностей

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/>

30.09.2021