

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ ПО
ДИССЕРТАЦИИ ВОЛЧЕК ВИКТОРИИ ВИКТОРОВНЫ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 20 октября 2021 г. № 16

О присуждении *Волчек Виктории Викторовне*, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «*Применение гибридных методов для изучения состава полиядерных гидроксокомплексов родия(III) и полиоксометаллатов в растворах*» в виде рукописи по специальности 1.4.2. Аналитическая химия (химические науки), принята к защите 11.08.2021 г. (протокол заседания № 11) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России (630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк).

Соискатель Волчек Виктория Викторовна, 1994 года рождения, в 2016 году окончила обучение в ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности «Фундаментальная и прикладная химия». В период подготовки диссертации с 1 августа 2016 г. по 31 июля 2020 г. обучалась в очной аспирантуре ИНХ СО РАН. В настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника в Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – д.х.н., доцент, Шуваева Ольга Васильевна, работает в Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН в должности ведущего научного сотрудника.

Официальные оппоненты:

– *Карцова Людмила Алексеевна*, д.х.н., профессор, профессор кафедры органической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург;

– *Лосев Владимир Николаевич*, д.х.н., профессор, старший научный сотрудник НЛ-2 научно-исследовательской части ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», г. Москва, в своем **положительном отзыве**, утвержденном директором ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», д.х.н., чл.-к. РАН, Ивановым Владимиром Константиновичем, составленном заведующим лабораторией аналитической химии и методов разделения, д.х.н., доцентом Ивановым Александром Вадимовичем, указала, что «Диссертационная работа В.В. Волчек по актуальности, научной новизне,

целостности и законченности исследования, практической значимости, публикациям полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 № 842, и может рассматриваться как научно-квалификационная работа, имеющая существенное значение для теории и практики изучения полиядерных комплексов платиновых металлов в растворах, а её автор – Волчек Виктория Викторовна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия».

Диссертационная работа обсуждена и отзыв утвержден на заседании секции Ученого совета Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН «Методы и средства химического анализа и исследования веществ и материалов» (протокол № 75 от 14 сентября 2021 г.).

Соискатель имеет 12 опубликованных работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 6 статей. Все статьи опубликованы в изданиях, индексируемых базами Web of Science, Scopus. Общий объем опубликованных работ составляет 38 стр. (4.75 печ. л.), 6 работ опубликовано в материалах всероссийских и международных конференций. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Volchek V.V., Berdyugin S.N., Shuvaeva O.V., Sheven D.G., Vasilchenko D.B., Korenev S.V. Rh(III) hydroxocomplexes speciation using HPLC-ESI-MS // Analytical Methods. – 2020. – V. 12. – N. 20. – P. 2631-2637.
2. Volchek V.V., Shuvaeva O.V., Berdyugin S.N., Vasilchenko D.B., Korenev S.V. The study of Rh (III) hydroxocomplexes using capillary zone electrophoresis with a UV-Vis detector: the development of the method // Dalton Transactions. – 2019. – V. 48. – N. 33. – P. 12707-12712.
3. Mukhacheva A.A., Volchek V.V., Sheven D.G., Yanshole V.V., Kompankov N.B., Haouas M., Abramov P.A., Sokolov M.N. Coordination capacity of Keggin anions as polytopic ligands: case study of $[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$ // Dalton Transactions. – 2021. – V. 50. – P. 7078-7084.
4. Abramov P.A., Romanova T.E., Volchek V.V., Mukhacheva A.A., Kompankov N.B., Sokolov M.N. Combined HPLC-ICP-AES technique as an informative tool for the study of heteropolyniobates // New Journal of Chemistry. – 2018. – V. 42. – N. 10. – P. 7949-7955.
5. Mukhacheva A.A., Volchek V.V., Yanshole V.V., Kompankov N.B., Gushchin A.L., Benassi E., Abramov P.A., Sokolov M.N. Is It Possible To Prepare a Heterometal Anderson-Evans Type Anion? // Inorganic chemistry. – 2020. – V. 59. – N. 4. – P. 2116-2120.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило 4 отзыва. Все отзывы положительные, все – с замечаниями. Отзывы поступили от: **к.х.н. Науменко Ивана Ивановича**, старшего научного сотрудника лаборатории полевых аналитических и измерительных технологий и **д.т.н., доцента Грузнова Владимира Матвеевича**, главного научного сотрудника лаборатории полевых аналитических и измерительных технологий ФГБУН «Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН», г. Новосибирск; **к.х.н. Суряковой Виктории Викторовны**, старшего научного сотрудника лаборатории молекулярной спектроскопии и анализа и **д.х.н. Бурмакиной Галины Вениаминовны**, главного научного сотрудника лаборатории молекулярной спектроскопии и анализа Института химии и химической технологии СО РАН – обособленного подразделения ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН», г. Красноярск;

д.х.н., профессора Вершинина Вячеслава Исааковича, профессора кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского», г. Омск; *к.х.н. Морозова Сергея Владимировича*, заведующего лабораторией экологических исследований и хроматографического анализа ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН», г. Новосибирск.

Замечания к автореферату носят уточняющий и рекомендательный характер и не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и выводов. В основном они относятся к терминологии и способу представления экспериментальных данных, а также вариациям возможных экспериментов и интерпретации полученных данных. Рекомендуют уточнить в автореферате концентрацию анализируемых образцов комплексов и температуру при ИСП-МС детектировании. Критические замечания сводятся к следующему: неясно, почему результаты масс-спектрального анализа смесей комплексов родия(III), полученные после хроматографического разделения компонентов, не сопоставлены с результатами ЭСИ-МС анализа тех же смесей без разделения компонентов; почему при расчете радиуса гидратированного иона с учетом электрофоретической подвижности в уравнении (2) не учитывается скорость электроосмотического потока. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Волчек Виктории Викторовны **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор Волчек В.В. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 Аналитическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью данных лиц в области аналитической химии, в особенности в области методов разделения и спектральных методов исследования. Данные компетенции подтверждаются наличием публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации в данной области исследований.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– предложена методология изучения состава полиядерных комплексов родия(III) и полиоксометаллатов в растворах с применением гибридных методов, сочетающих разделение (капиллярный зонный электрофорез, КЗЭ; высокоэффективная жидкостная хроматография, ВЭЖХ) с элемент- и масс-селективным детектированием;

– установлены параметры КЗЭ и ВЭЖХ, обеспечивающие эффективное разделение исследуемых соединений в растворах, условия элемент-селективного детектирования методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), а также параметры состыковки для комбинаций КЗЭ-ИСП-МС и ВЭЖХ-ИСП-АЭС.

– установлен состав смеси полиядерных комплексов родия, формирующихся в процессе поликонденсации, а именно: $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, $[\text{Rh}_3(\mu\text{-OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$, $[\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$ с помощью комплекса гибридных методов;

– впервые продемонстрирована возможность применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием с электроспрей ионизацией (ВЭЖХ-ЭСИ-МС) для изучения состава многокомпонентной смеси полиоксометаллатов;

– методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС определены атомные соотношения для новых полиоксометаллатов: $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_x\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, $[\text{Pt}\{\text{Sb}(\text{OH})_2\}\text{W}_5\text{O}_{22}]^{7-}$,

$[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]^{5-}$, $[\text{PMo}_{12-x}\text{Nb}_x\text{O}_{40}]^{n-}$ без применения индивидуальных соединений для их идентификации.

Теоретическая значимость исследования обусловлена тем, что:

– получена новая информация о составе смеси полиядерных комплексов родия(III) в растворе, формирующихся в процессе полимеризации, с применением методов высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофотометрическим детектированием (ВЭЖХ-УФ), КЗЭ-УФ, ВЭЖХ-ИСП-АЭС, КЗЭ-ИСП-МС и ВЭЖХ-ЭСИ-МС;

– установлено, что гибридный метод ВЭЖХ-ЭСИ-МС наиболее информативен для идентификации полиядерных форм родия(III) в растворе;

– показано, что использование ион-парного реагента не является препятствием для изучения состава полиядерных комплексов родия(III) и полиоксометаллатов в растворах с применением ВЭЖХ-ЭСИ-МС.

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

– разработаны и внедрены в практику Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН методики определения состава сложных смесей полиядерных координационных соединений в растворах;

– показана возможность идентификации полиядерных комплексов родия(III) с применением метода капиллярного зонного электрофореза на основании закономерностей электрофоретической миграции и по данным электронных спектров поглощения;

– показано, что для комплексных полиоксометаллатов гибридный метод ВЭЖХ-ИСП-АЭС позволяет идентифицировать компоненты смеси путем расчета атомных соотношений элементов в аналитических сигналах, регистрируемых на ВЭЖХ-ИСП-АЭС-хроматограммах, без применения индивидуальных соединений для их идентификации;

– разработан подход к разделению сложных многокомпонентных смесей неорганических комплексов и определению их состава в растворах, который может быть использован для исследования других неорганических соединений различной природы.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

Результаты получены с использованием современных гибридных методов анализа и аналитических приборов. Для разделения смесей комплексных соединений использованы высокоэффективная жидкостная хроматография и капиллярный зонный электрофорез, для определения элементного состава анализируемых соединений использованы многоэлементные методы анализа (ИСП-АЭС, ИСП-МС), а для молекулярного состава – метод ЭСИ-МС. Полученные данные согласуются между собой, дополняют и не противоречат друг другу. Основные результаты работы опубликованы в рецензируемых журналах и апробированы на российских и международных конференциях, что говорит о значимости полученных результатов и их признании мировым научным сообществом.

Личный вклад автора в работу заключается в проведении всех экспериментов, связанных с применением разделительных методов в сочетании с различными способами детектирования для разделения и идентификации полиядерных комплексов родия(III) и полиоксометаллатов, а также обработке результатов экспериментов. Обсуждение полученных результатов и подготовка материалов для публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: не совсем ясен используемый термин «гибридный метод анализа»; неубедительны аргументы отнесения электрофоретического пика тетраядерному комплексу родия(III).

Соискатель Волчек В.В. пояснила, что под гибридным методом подразумевается сочетание разделительных систем и систем детектирования с применением коммерчески доступных интерфейсов; стандартный образец тетраядерного комплекса был недоступен, поэтому отнесение делалось на основе рассчитанной электрофоретической подвижности.

На заседании 20 октября 2021 г. (протокол № 16) диссертационный совет 24.1.086.01 принял решение: за развитие методологии изучения состава полиядерных гидроксокомплексов родия(III) и полиоксометаллатов в растворах с применением гибридных методов анализа, основанных на сочетании методов разделения с элемент- и масс-селективным детектированием, присудить Волчек В.В. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия, участвовавших в голосовании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение степени – 23 (двадцать три), против присуждения ученой степени – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета
д.х.н., чл.-корр. РАН

Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., доцент

Потапов Андрей Сергеевич

20 октября 2021 г.

