

ОТЗЫВ

на автореферат кандидатской диссертации Жданова Артема Александровича по теме «Применение методов ВЭЖХ и капиллярного электрофореза для изучения полиоксометаллов в растворе»

Диссертация Жданова А.А. посвящена изучению химии комплексных полиоксометаллов в растворах — одной из наиболее динамично развивающихся областей современной неорганической химии. Для достижения поставленной цели в работе использовались такие современные аналитические методы определения компонентного состава растворов, как высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) и капиллярный зонный электрофорез (КЗЭ).

На 23 страницах автореферата автор ясно обосновал актуальность темы, цели и задачи работы, показал ее научную новизну и практическую значимость, а также изложил основные положения диссертации, которые выносятся на защиту. Основное содержание работы состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы. Диссертация содержит 38 рисунков и 17 таблиц. В автореферате представлены 9 рисунков и 5 таблиц.

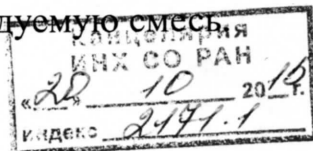
В литературном обзоре охарактеризованы объекты исследования — полиоксометаллы (ПОМ), представлен критический обзор литературных данных по методам изучения продуктов синтеза ПОМ, обоснована целесообразность применения сепарационных методов ВЭЖХ и КЗЭ для исследования ПОМ, описаны основные принципы этих методов.

Во второй главе представлен перечень использованного оборудования, реагентов, исследуемых образцов.

Следующие главы непосредственно посвящены изучению состава реальных смесей ПОМ методами ВЭЖХ и КЗЭ.

На примере модельной смеси гетерополивольфрамов было показано, что близкие по структуре и свойствам ПОМ могут быть разделены методом КЗЭ с достаточной эффективностью в 20000- 40000 теоретических тарелок, однако идентификация соединений с помощью спектрофотометрического детектора затруднена из-за практической идентичности спектров поглощения комплексов в видимой и УФ- области спектра.

Для исследования реальной смеси фосфованадомолибдатов различного состава был предложен подход, основанный на сопоставлении результатов, полученных для «условно- модельной» смеси известных стехиометрических комплексов и исследуемых соединений. Первичную идентификацию компонентов условно- модельной смеси проводили по данным ЯМР- спектроскопии. Было показано, что данные ВЭЖХ находятся в хорошем соответствии с данными ЯМР по числу и интенсивности сигналов на хроматограмме и в спектре ЯМР, что позволило идентифицировать пики на хроматограммах. Корректность идентификации аналитических сигналов на электрофореграммах и хроматограммах была подтверждена методом ВЭЖХ- ИСП- АЭС в режимах *off-line* и *on-line*. Применение элементселективного детектора ИСП- АЭС в сочетании с ВЭЖХ позволило установить состав комплексных фосфованадомолибдатов, формирующих исследуемую смесь.



Для исследования широкого спектра новых типов ПОМ с различными металлами был применен метод КЗЭ. При этом для каждого из исследуемых растворов был установлен состав путем сопоставления данных КЗЭ с данными других методов (масс- спектрометрии, ЯМР), показана возможность разделения близких по свойствам комплексов, для ряда ПОМ проведен расчет электрофоретических подвижностей и оценка гидродинамических радиусов.

Процесс синтеза и последующих превращений ПОМ изучались также непосредственно в капилляре (*in-capillary*). Оптимизацию условий режима *in-capillary* проводили на примере реакций образования фосфолибдат- и фосфованадомлибдат- ионов. Для оптимизации условий протекания реакций варьировали величину приложенного электрического поля, время реакции, соотношение количеств реагентов. О качестве разделения компонентов смеси судили по величине эффективности (числу теоретических тарелок) и коэффициентам асимметрии пиков. Этот подход позволил последить «изнутри» процесс протекания реакций комплексообразования, т.к. в этом случае взаимодействие реагентов и разделение продуктов происходят практически одновременно, что позволяет зафиксировать продукты, образующиеся на начальной стадии процесса.

Выводы соответствуют содержанию автореферата.

В качестве замечаний следует отметить следующие:

1. Требуется пояснение утверждение, что ВЭЖХ по сравнению с КЗЭ при более низкой эффективности разделения демонстрирует более высокие значения разрешений для пар соседних пиков, в то время, как для КЗЭ наблюдается обратная ситуация, т.е. большая эффективность и меньшее разрешение.

Дело в том, что в хроматографии обычно и эффективность, и разрешение для пиков рассчитываются единообразно: через стандартные отклонения Гауссовой функции, поэтому большая эффективность должна коррелировать с лучшим разрешением.

2. На стр. 12 описка: ВЭЖХЖ.

3. На стр. 21 перепутан номер таблицы: табл. 3 вместо табл. 2.

Сделанные замечания ни в коей мере не изменяют положительную оценку автореферата. Автореферат удовлетворяет всем предъявляемым требованиям и автор заслуживает присвоения ему степени кандидата химических наук.

Химик- эксперт

ЗАО Институт хроматографии «ЭкоНова»,
кандидат химических наук



Л.А. Кожанова



Договор №...
установлен...
наим. ОК...
Л.А. Кожанова
(подпись)