

“УТВЕРЖДАЮ”

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
"Институт общей и неорганической химии
имени Н.С. Курнакова" РАН
член-корреспондент РАН В.К. Иванов



" 16 " сентября 2021 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертационную работу Волчек Викторией 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

Изучение комплексов переходных металлов с неорганическими лигандами представляет во многом нетривиальную задачу: вследствие монодентантности лигандов и малых различий ступенчатых констант устойчивости в системе может одновременно присутствовать несколько комплексов, отличающихся строением и зарядами. Соответственно, часть из них будет содержать одновременно разные лиганды – например, аква- и гидроксогруппы. Ситуация особенно осложняется для полиядерных комплексов или гетерополисоединений. Разделение смеси комплексов – сложная и трудоемкая задача, усугубляющаяся отсутствием индивидуальных соединений для их идентификации. Следует отметить, что такой распространенный в лабораторной практике метод, как идентификация по спектрам поглощения комплексов в ближней УФ или видимой области, в данном случае не работает – электронные спектры поглощения индивидуальных форм слишком схожи. Таким образом, диссертационная работа Викторией Викторовны Волчек на тему "Применение гибридных методов для изучения состава полиядерных гидроксокомплексов родия(III) и полиоксометаллатов в растворах" посвящена **решению актуальной проблемы**. Для

разделения смесей комплексов, выделения и идентификации их индивидуальных форм диссертант обращается к гибридным методам – а именно сочетанию высокоэффективной жидкостной хроматографии или капиллярного электрофореза с масс-спектрометрией, атомно-эмиссионной спектрометрией (АЭС) и другими методами определения.

В диссертационной работе подробно изучены сочетания методов разделения с методами идентификации или детектирования веществ, особое внимание уделено наиболее современным вариантам АЭС и масс-спектрометрии – с использованием индуктивно-связанной плазмы (ИСП). Использование таких гибридных методов потребовало от автора диссертации высокой квалификации, овладения существующими методиками и их усовершенствования, и В.В. Волчек успешно справилась с поставленными задачами. Диссертантом подробно изучены условия разделения смесей комплексов хроматографическим (ион-парная обращенно-фазовая ВЭЖХ) и электрофоретическим методами при варьировании параметров подвижной фазы или электролита. Найдены наиболее подходящие условия разделения и идентификации. Для достижения поставленной цели в работе использовали как элемент-, так и масс-селективные детекторы или их сочетания, что позволило разработать методологию идентификации полиядерных неорганических комплексов родия и рутений-органических полиоксометаллатов в составе многокомпонентных смесей. Подобная методология может быть применена к широкому кругу сложных смесей комплексных соединений. Найдены и подтверждены атомные соотношения элементов в некоторых полиоксометаллатах (например, $[\{(C_6H_6)Ru\}_xVNb_{12}O_{40}]^{n-}$ и др.). Все это говорит о **научной новизне** диссертационной работы В.В. Волчек.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения, поскольку все экспериментальные данные получены с применением современных подходов и методов, на современном оборудовании, а их интерпретация логична и последовательна. Диссертант четко формулирует задачи исследования, продумывает план эксперимента и успешно реализует это на практике.

Практическая значимость диссертации состоит в выборе оптимальных условий разделения и надежной идентификации комплексных соединений с применением гибридных аналитических методов. Гибридными методами на основе ВЭЖХ в сочетании с элемент-селективным детектором (ИСП-АЭС) впервые установлен состав ряда сложных гетерополисоединений рутения, при этом предложенный автором подход позволил упростить схему анализа - не применять индивидуальные комплексы при идентификации состава смесей. Можно

рекомендовать разработанную методологию для внедрения в повседневную практику лабораторий, занимающихся синтезом, изучением и анализом неорганических комплексов и гетерополисоединений.

Диссертационная работа В.В.Волчек изложена на 145 страницах и содержит необходимые иллюстративные материалы (35 рисунков) и обобщающие таблицы (17). Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, 3 глав обсуждения результатов, общего заключения, выводов, списка литературы, включающего 271 ссылку, и 2 приложений. Обзор литературы (**глава 1**) показывает современное состояние проблемы – способы изучения полиядерных комплексов родия(III) и полиоксометаллатов в растворах с учетом особенностей данных соединений. Особое внимание автор уделяет гибридным методам, включающим современные масс-спектрометрические детекторы. Весьма логичным представляется разделение обзора на 4 раздела. В экспериментальной части (**глава 2**) приведены подробные описание аппаратуры и техники эксперимента, характеристики и источники происхождения изученных соединений, разработанные автором методики. Обсуждению результатов посвящены три главы. В **главе 3** приведены результаты изучения полиядерных комплексов родия(III) методом капиллярного электрофореза с применением фотометрического и масс-спектрометрического детектирования. Здесь подробно рассмотрена схема подготовки комплексных соединений к анализу и выбор условий электрофоретического разделения: влияние состава и кислотности фонового электролита, приложенное напряжение и т.д. Значительное внимание уделено идентификации полиядерных комплексов – по УФ-спектрам поглощения, по электрофоретической подвижности и подтверждению корректности идентификации. Завершается **глава 3** электрофоретическим разделением полиядерных гидроксокомплексов родия с масс-спектрометрическим детектированием, позволяющим сделать вывод о стехиометрическом соотношении элементов в составе комплексов. В **четвертой главе** рассмотрены разделение и идентификация тех же комплексов родия методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим (ИСП-МС) и атомно-эмиссионным спектрометрическим (ИСП-АЭС) детектированием. На основе подробного изучения хроматографических условий выбраны наиболее подходящие, позволяющие достичь количественного разделения и идентификации комплексов. Корректность отнесения пиков к тому или иному комплексу автор дополнительно подтверждает, анализируя выделенные фракции методом капиллярного электрофореза и сравнивая с результатами, полученные хроматографией с фотометрическим детектированием. В

главе 5 изучены многокомпонентные смеси полиоксометаллатов рутения. Их разделение и надежная идентификация достигаются за счет использования гибридных вариантов ион-парной обращенно-фазовой ВЭЖХ с ИСП-АЭС либо с масс-спектрометрией с ионизацией электроспреем (ЭСИ-МС). Результаты анализа гибридными методами позволили диссертанту рассчитать стехиометрические соотношения элементов в составе полиоксометаллатов, в том числе – и с органическими фрагментами. Диссертационная работа содержит также 2 приложения, иллюстрирующие соотнесение сигналов масс-спектрометрического детектора с пиками компонентов после ВЭЖХ-разделения.

Цели и задачи, поставленные в диссертации, выполнены полностью. Диссертантом показано хорошее владение материалом исследований, базирующееся на современных публикациях по тематике работы. Работа Виктории Викторовны Волчек выполнена на высоком научном уровне и является законченным на определенном этапе исследованием, результаты которого изложены четко и ясно. Выводы, сделанные диссертантом, сомнений не вызывают.

Основные положения диссертации отражены в 6-ти статьях в журналах из перечня ВАК, в том числе – в высокорейтинговых изданиях, и в 6-ти тезисах докладов на научных конференциях и симпозиумах, включая международные. Содержание автореферата полностью отвечает содержанию диссертации и дает полное представление о вкладе автора, практической значимости и научной новизне работы. Тема и содержание диссертационной работы полностью соответствует научной специальности 1.4. 2 – "Аналитическая химия".

По диссертационной работе В.В. Волчек имеются **следующие замечания и вопросы:**

1. Обзор литературы слишком большой – он составляет 45 стр. против 50 страниц с обсуждением результатов. При этом часть разделов обзора содержит довольно много информации, имеющий слишком общий характер, косвенно связанный с темой диссертации. В первую очередь это касается параграфов 1.1.1 (стр. 13-16), 1.1.2 (стр. 18). 1.2.1 (стр. 22-29) – здесь приводятся общеизвестные сведения о методах ВЭЖХ, капиллярного электрофореза и т.д. Кроме того, обзор литературы желательно было озаглавить – возможно, это позволило бы немного сузить его тематику.

2. По всему тексту работы, особенно в обзоре литературы, неаккуратно используются некоторые термины – это могут быть устаревшие понятия “коэффициент экстинкции” вместо “молярный коэффициент поглощения”, “нормальность раствора”; “скорость элюирования” используется вместо более подходящего по смыслу “времени

удерживания”, “изолированы” – вместо “разделены”. Ион-парная ОФ ВЭЖХ с реагентом анионной природы или с анионным ПАВ не вполне корректно названа “анион-парной” (такого термина нет).

3. В экспериментальной части (стр. 60-61) приведены в виде таблиц оптимальные условия разделения смесей полиядерных комплексов родия (таблица 3) и смесей полиоксометаллатов (таблица 4). Создается неправильное впечатление, что эти условия были взяты из литературы или же выбраны практически сразу. Между тем, как следует из текста Глав 3-4, выбору оптимальных условий предшествовало длительное варьирование параметров элюента (кислотности, концентрации ПАВ или органического модификатора), задание программы градиента с наиболее подходящей формой. Логичнее было бы привести эти таблицы как итог оптимизации в соответствующих главах “Обсуждения результатов”.

4. Корректно ли называть “методом добавок” вариант эксперимента, когда в анализируемую смесь вводят специально синтезированный комплекс и отмечают - на качественном уровне - увеличение пика на электрофореграмме (стр. 79), не проводя каких-либо количественных оценок? Метод добавок обычно подразумевает проведение количественных расчетов.

5. Условия, в которых проводят разделение, могут вызвать сдвиг равновесий в системе, содержащей смесь различных комплексов рутения(III) и к искажению дальнейших результатов. К сожалению, в работе этот вопрос обсужден недостаточно.

Сделанные замечания не являются принципиальными и не снижают значимость и высокую ценность диссертационной работы в целом. Полученные в диссертации результаты могут найти применение в ведущих научных и учебных центрах, в лабораториях, занимающихся синтезом и изучением комплексов платиновых металлов или гетерополисоединений, в учреждениях государственного аналитического контроля.

На основании вышеизложенного считаем, что диссертационная работа Виктории Викторовны Волчек “Применение гибридных методов для изучения состава полиядерных гидроксокомплексов родия(III) и полиоксометаллатов в растворах” 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 года № 842, и может рассматриваться как научно-квалификационная работа, имеющая существенное значение для теории и практики изучения полиядерных комплексов платиновых металлов в растворах, а ее

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.).

Отзыв составил:

Заведующий лабораторией аналитической химии и методов разделения,

д.х.н.


А.В.Иванов

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31,

Тел. 8 (495) 955-48-34

электронная почта: sandro-i@yandex.ru

