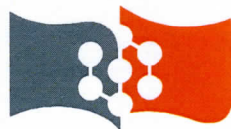


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

SIBIRIAN
FEDERAL
UNIVERSITY



СИБИРСКИЙ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

660041, Россия, Красноярск, проспект Свободный, 79
телефон (391) 244-82-13, факс (391) 244-86-25
http://www.sfu-kras.ru e-mail: office@sfu-kras.ru

№ _____
на № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Ректор ФГАОУ ВПО
«Сибирский федеральный университет»

Ваганов Евгений Александрович

« 22 » октября 201



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Жданова Артема Александровича
«Применение методов ВЭЖХ и капиллярного электрофореза для изучения
полиоксометаллатов в растворах», представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Оценка актуальности темы диссертационной работы

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) и капиллярный электрофорез (КЭ) являются современными методами разделения и анализа сложных многокомпонентных систем в растворе. Эти методы с успехом применяются для анализа разнообразных веществ - от малых неорганических и органических ионов до сложных высокомолекулярных соединений и комплексов, в объектах окружающей среды, фармпрепаратах, для технологического контроля производства, в криминалистике, медицине, биохимии. В основе принципа разделения сложной смеси лежит природа и свойства ее компонентов, поэтому для этих методов нет библиотеки данных, как, например, для газовой хроматографии. Для конкретного ряда соединений или объектов необходимо подбирать условия эксперимента, что создает определенные трудности в работе. В тоже время, применение газовой хроматографии ограничено исследованием летучих и термически устойчивых соединений. Любой метод имеет свои достоинства и недостатки. Использование методов ВЭЖХ и КЭ для изучения неорганических комплексных соединений, растворимых в воде с образованием заряженных частиц, весьма оправдано, особенно для полиоксометаллатов (ПОМ), которые представляют собой сложный класс неорганических соединений, содержащих в своем составе несколько оксоанионов переходных металлов, часто в разных степенях окисления, характеризующиеся различными составами и

строением, многообразием форм, способных к дальнейшим превращениям в водных растворах, в том числе, и с изменением их структуры.

ПОМ широко применяются в качестве гомогенных и гетерогенных катализаторов, компонентов лекарственных препаратов и контрастирующих агентов для томографии. Их свойство, в ряде случаев, образовать интенсивно окрашенные гетерополикислоты до настоящего времени широко используется в аналитической химии для фотометрического определения ряда неметаллов (фосфора, мышьяка и т.п.).

Сложный состав ПОМ, наличие большого количества изомеров, лакунарных комплексов, возможность их трансформации в водных растворах оказывают существенное влияние на каталитические и другие свойства данных соединений.

Изучение состава ПОМ в твердом виде методом рентгеноструктурного анализа или другими физико-химическими методами не дают полную картину, т.к. при их выделении из раствора могут меняться их формы, существующие в растворе.

Большим преимуществом применения методов ВЭЖХ и КЭ для изучения состава ПОМ в водных растворах является возможность не только определять, но и разделять различные их формы, присутствующие в растворе.

Определение форм нахождения элементов в растворах, которые, главным образом, определяют их основные свойства и реакционную способность, является одним из направлений современной аналитической химии.

В этой связи диссертационная работа Жданова А.А., посвященная изучению форм нахождения полиоксометаллатов в водных растворах с использованием капиллярного электрофореза (КЭ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), является *актуальной*.

Объем и структура диссертационной работы

Диссертационная работа, изложена на 136 страницах машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов и списка из 298 литературных источников, содержит 38 рисунков и 17 таблиц.

Во введении сформулированы актуальность, цель и задачи диссертационного исследования.

В первой главе (литературный обзор) приведены понятия, классификация и структурные типы ПОМ. Кратко рассмотрены основные физико-химические методы изучения состава ПОМ - ЯМР, рентгеноструктурный анализ и масс-спектрометрия. Достаточно кратко рассмотрены возможности высокоэффективной жидкостной хроматографии для изучения состава ПОМ. Большая часть литературного обзора посвящена капиллярному электрофорезу. Подробно рассмотрены основы метода, разновидности КЭ, причины, влияющие на уширение пиков электрофореграмм, состав оборудования для проведения электрофоретических исследований. Описаны возможности проведения реакций синтеза соединений непосредственно в капилляре. Сделано заключение о

перспективности применения методов высокоэффективной жидкостной хроматографии и капиллярного электрофореза для исследования форм различных полиоксометаллатов в водных растворах.

Во второй главе перечислены используемые в работе приборы, реактивы, методики приготовления элюентов для капиллярного электрофореза, модифицирования поверхности капилляров кремнийорганическими соединениями.

Третья глава состоит из трех смысловых разделов. Первый (раздел 3.1 диссертации) посвящен исследованию возможностей КЗЭ для разделения и определения гетерополивольфраматов фосфора, кремния и бора. Второй (раздел 3.2) посвящен определению образующихся в водных растворах фосфованадатомолибдатов различного состава методами ВЭЖХ и КЭ, в том числе, с использованием в качестве элемент-селективного детектора атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой. Подробно описан подход, основанный на первичной ЯМР идентификации компонентов модельной смеси фосфованадатомолибдатов различного состава, полученных в результате стехиометрического синтеза, для сопоставления с данными ВЭЖХ и капиллярного электрофореза. Корректность сигналов на хроматограммах подтверждали методом ВЭЖХ-АЭС-ИСП. Состав соединений, найденный по соотношениям концентраций молибдена и ванадия $Mo:V = 1:3, 1:5, 1:11$, совпадает для исследуемых фосфорванадатомолибдатов (в пределах ошибки определения).

Третий смысловой раздел (раздел 3.2.5 диссертации) посвящен исследованию влиянию модифицирования поверхности капилляра кремнийорганическими соединениями на эффективность разделения фосфованадатомолибдатов различного состава.

В **четвертой главе** рассмотрены возможности КЭ для разделения различных ПОМ: смешанных ПОМ, содержащих селен, вольфрам и ванадий, гетерополисоединений на основе ниобия, ПОМ на основе тантала и рутенийорганических соединений, сложных комплексов Кеплера.

Пятая глава посвящена изучению образования ПОМ непосредственно в капилляре. Для отработки режимов синтеза ПОМ в качестве модельной использована реакция взаимодействия меди с ЭДТА. Выработанные подходы использованы для проведения синтеза и идентификации образующихся фосфомолибдатов и фосфованадатомолибдатов. На основании сравнения полученных электрофореграмм показано, что в результате синтеза в растворах и в капилляре образуются одинаковые соединения. Проведен цикл исследований по повышению эффективности проведения реакций в капилляре и идентификации соединений по рассчитанным значениям электрофоретической подвижности.

Новизна исследований и полученных результатов

Соискателем проведен обстоятельный анализ известных подходов к изучению форм нахождения полиоксометаллаитов. На основании проведенного

анализа литературных данных соискателем показано, что наиболее эффективными методами являются методы высокоэффективной хроматографии и капиллярного электрофореза.

Несомненную новизну представляет предложенный соискателем подход для исследования получаемых в результате синтеза фосфованадомолибдатов с использованием комплекса физико-химических методов, включающих ВЭЖХ, КЭ и ЯМР. Определенная новизна состоит и в применении атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой как элемент-селективного детектора для идентификации составов образующихся в результате синтеза фосфованадомолибдатов.

Показаны возможности КЭ для изучения форм и составов различных ПОМ на примере исследования полиоксометаллатов, содержащих селен, вольфрам и ванадий, гетерополисоединений на основе ниобия, ПОМ на основе тантала и рутенийорганических соединений, сложных комплексов Кеплера.

Показана возможность проведения реакции синтеза ПОМ на основе фосфора, ванадия и молибдена непосредственно в капилляре. Для идентификации образующихся в капилляре фосфованадомолибдатов предложен подход, основанный на расчете электрофоретической подвижности продуктов синтеза.

Практическая значимость работы

Практическая значимость работы состоит в предлагаемых подходах для исследования составов сложных соединений, образующихся в растворах, в том числе непосредственно в капилляре, в результате синтеза ПОМ методами ВЭЖХ и КЭ, в том числе с использованием в качестве элемент-селективного детектора атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой.

Достоверность основных результатов

Эксперимент выполнен на достаточно высоком уровне с использованием современных физико-химических методов исследования, включая необходимое оборудование и теоретические расчеты, а объем проведенных исследований достаточен для обоснования выносимых на защиту положений. Примененные приборы, реактивы, методы исследования, в целом, адекватны намеченной цели и задачам. Полученные данные оценены по сравнению с другими известными решениями, на которые в тексте диссертации имеются ссылки.

Обоснованность положений, выносимых на защиту, и выводов по работе

Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, имеют научную новизну, теоретически обоснованы в тексте диссертации и экспериментально доказаны. Выводы по работе соответствуют ее содержанию, базируются на достаточно большом экспериментальном материале и не противоречат имеющимся литературным данным.

Значение результатов диссертации для науки и производства

Полученные в диссертационной работе Жданова А.А. результаты имеют теоретическое и практическое значение для развития научных исследований в области определения форм нахождения полиоксометаллатов в водных растворах.

По результатам проведенных исследований соискателем выявлены оптимальные условия разделения различных форм полиоксометаллатов и показана практическая возможность применения методов капиллярного электрофореза и ВЭЖХ для определения индивидуальных ПОМ в растворах сложного состава.

Научные и прикладные результаты диссертации могут быть рекомендованы для использования в аналитических лабораториях, занимающихся определением составов используемых катализаторов на основе ПОМ, определением элементов в водных растворах в виде гетерополисоединений, а также представляют несомненный интерес для специалистов научно-исследовательских организаций и высших учебных заведений, развивающих методы определения элементов и форм их нахождения в водных растворах.

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах, в том числе рекомендованных ВАК РФ. Основные результаты работы доложены на конференциях различного уровня и опубликованы в 5 тезисах докладов.

Автореферат полно раскрывает содержание диссертации.

Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям.

К диссертационной работе имеются следующие замечания общего плана и частного характера:

Замечания общего плана:

1. Вторая глава написана слишком кратко (1,5 стр.). Целесообразно было бы перенести описания методик эксперимента и используемого оборудования из глав 3-5 во вторую главу. В частности, подробное описание оборудования и методики исследования ВЭЖХ-АЭС-ИСП логично смотрелось бы в главе 2.
2. Раздел 3.2.5 посвященный исследованию влияния модифицирования поверхности капилляра кремний органическими соединениями необходимо было бы вынести в начало главы 3, в качестве обоснования, почему в дальнейшем все исследования проводили на немодифицированных капиллярах.
3. Название главы 4 «Применение сепарационных методов для изучения различных типов ПОМ» не соответствует ее содержанию. В данной главе рассматривается только метод капиллярного электрофореза, что и надо

было отразить в названии главы. Кроме того, не корректно применение термина «сепарационные методы» по отношению к ВЭЖХ И КЭ.

4. В разделе автореферата «основное содержание диссертации» отсутствует указание о содержании глав 4 и 5.

Замечания частного характера:

1. Непонятно, как проводили идентификацию компонентов смеси, сопоставляя электрофореграммы (хроматограммы) и ЯМР-спектры растворов, полученные в разных условиях: КЗЭ в водных растворах, ВЭЖХ в водно-органических, ЯМР в органических средах, при разных значениях рН.
2. Хроматограммы разделения фосфованадомолибдатов, приведенные на рис. 7а и рис. 9, судя по подрисуночной подписи, зарегистрированы при одинаковых условиях, но характеризуются различными временами удерживания. Приведенные на рис. 13а хроматограммы разделения фосфованадомолибдатов отличаются по временам удерживания от приведенных на рис. 7а и 9. Это может свидетельствовать о плохой воспроизводимости получаемых результатов и правильности идентификации компонентов, а именно фосфованадомолибдатов различного состава.
3. На электрофореграммах, приведенных на рис. 18в, рис. 19 и 19в, времена удерживания для ПОМ на основе селена, вольфрама и ванадия различаются. Однако в автореферате на рис. 5 для данных соединений приведены уже одинаковые времена удерживания.
4. Не совсем удачно приведены результаты по оптимизации условий синтеза комплекса $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (раздел 5.2.2.). Из описания неясно, какие достигнуты результаты в результате проведенной оптимизации.
5. Отсутствие в подписи к рис. 34 условий проведения экспериментов не позволяет сделать вывод о корреляции влияния на определяемые параметры напряжения и давления ввода пробы.
6. В подписи к рис. 2б не приведена расшифровка пиков.
7. В капиллярном электрофорезе обычно используют фоновые электролиты, обладающие буферными свойствами, однако в подписи к рис. 1 указано: «0.1 М электролит на основе соляной кислоты, рН 3.5». Данный электролит не обладает буферными свойствами. Почему авторы не использовали буферный раствор с таким рН, например, формиатный?
8. Непонятно, почему автор связывает качество разделения с эффективностью разделения (число теоретических тарелок) и коэффициентами симметрии пиков (стр. 15 автореферата). В ряде работ было показано, что число теоретических тарелок не характеризует электрофоретическое разделение и не связано напрямую с разрешением пиков (Sursyakova V.V. et al, J. Sep. Sci. 2015, 38, 690-696; J. Kutter et al. J. High Resol. Chromatogr. 1995, 18, 741-744).

9. Неясно, на чем основано утверждение о меньшей селективности КЗЭ по сравнению с ВЭЖХ.

Сделанные замечания не меняют общей положительной оценки работы.

Диссертационная работа Жданова А.А. представляет завершённую научно-квалификационную работу на актуальную тему, содержащую большой экспериментальный и теоретических материал, проработки научной новизны и практической значимости, в которой, на основании выполненных автором исследований, решены задачи по развитию аналитических методов определения форм нахождения полиоксометаллатов в водных растворах.

По объёму, актуальности, уровню научных и практических результатов представленная диссертационная работа «Применение методов ВЭЖХ и капиллярного электрофореза для изучения полиоксометаллатов в растворах» соответствует критериям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Жданов А.А., заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Отзыв на диссертацию обсужден на расширенном заседании кафедры аналитической и органической химии ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет» 22 сентября 2015 года.

Протокол № 1 от 22 сентября 2015 года.

Заведующий кафедрой аналитической
и органической химии,
доктор химических наук, профессор

Кузнецов Борис Николаевич