

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации

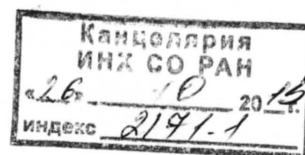
Жданова Артема Александровича

«Применение методов ВЭЖХ и капиллярного электрофореза для изучения полиоксометаллатов в растворах» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02. – аналитическая химия

Данная работа посвящена развитию разделительных методов анализа, таких, как высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) и капиллярный электрофорез (КЭ) в области изучения полиоксометаллатов (ПОМ). Полиоксометаллаты – многоцентровые группировки переходных металлов, – довольно обширный класс неорганических соединений. Хотя данный класс соединений был описан еще в 19 веке, в настоящее время химия ПОМ развивается довольно активно. ПОМ различного состава находят свое применение в различных областях: гомогенный и гетерогенный катализ, медицина, материаловедение.

Известно, что состав ПОМ в твердой фазе может значительно отличаться от состава ПОМ в виде раствора, поэтому в случае применения ПОМ в качестве катализаторов в гомогенных каталитических процессах, необходимо использовать их в растворенном виде. Однако при этом возникают сложности с исследованием ПОМ такими методами, как, например, рентгеноструктурный анализ. В этом случае такие методы разделения в жидкой фазе, как ВЭЖХ и КЭ, являются незаменимым инструментом исследования различных форм полиоксометаллатов. В связи с этим актуальность данной работы не вызывает сомнений.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов и библиографического списка. Во введении представляются обоснования



актуальности работы, формулируются цели работы, научная новизна и практическая значимость; указывается личный вклад автора и обосновывается достоверность работы. Первая глава посвящена литературному обзору, в котором описываются результаты исследования ПОМ за последние 40 лет. В частности, представлена классификация ПОМ, их структурные типы и методы синтеза. Приведены некоторые физические и физико-химические методы изучения ПОМ. Показаны возможности таких разделительных методов, как ВЭЖХ и капиллярный электрофорез при исследовании полиоксометаллатов.

Во второй главе описаны оборудование и реактивы, используемые в данной работе.

В третьей главе проведено исследование полиоксометаллатов различных составов такими разделительными методами, как капиллярный электрофорез и высокоэффективная жидкостная хроматография. Вначале автор изучил возможности методов КЭ и ВЭЖХ на примере модельной смеси гетерополивольфраматов известного состава. С использованием модельной смеси были изучены закономерности поведения исследуемых комплексов. Далее были исследованы продукты синтеза фосфованадомолибдатов неизвестного состава, для идентификации которых были применены методы ЯМР и ИСП-АЭС.

Автор сравнил возможности методов КЭ и ВЭЖХ для исследования фосфованадомолибдатов. Было показано, что метод КЭ позволяет проводить разделение с высокой эффективностью, в то время как методом ВЭЖХ, хотя не удастся достигнуть такой же эффективности, но высокая селективность позволяет успешно разделять исследуемые ПОМ. Двойное детектирование (ИСП-АЭС и УФ-спектрометр хроматографа) позволило улучшить надежность идентификации определяемых комплексов.

В четвертой главе рассматриваются закономерности разделения ПОМ на основе ниобия, смешанных ПОМ на основе рутения и тантала, смешанных

ПОМ, содержащих селен, ванадий и вольфрам, комплексных анионов со структурой Кеплера.

В пятой главе представлены результаты изучения закономерностей проведения синтеза ПОМ внутри капилляра из кварцевого стекла в динамическом режиме с использованием метода капиллярного зонного электрофореза. Для оценки возможности метода было проведено исследование модельной реакции *in-capillary* образования комплекса меди с анионом этилендиаминтетрауксусной кислоты. Были изучены характеристики аналитического сигнала в зависимости от условий режима *in-capillary*. Далее автор исследовал возможности синтеза *in-capillary* более сложных систем – фосфомолибдатов и фосфованадомолибдатов.

Анализируя содержание диссертации можно отметить, что автор решил поставленные задачи. Работа написана грамотно, а автор производит впечатление квалифицированного специалиста в области хроматографии и капиллярного электрофореза.

Несмотря на положительное впечатление, которое производит данная работа, она не лишена некоторых недостатков.

1. В тексте нет единообразия в использовании терминов. Например, на стр. 5 и далее автор употребляет термин «сепарационные» по отношению к хроматографическим методам и капиллярному электрофорезу. В тоже время, на стр. 6 и далее по отношению к этим же методам употребляется термин «разделительные». На стр. 17 и стр. 18 одновременно употребляются два термина: «масс-спектрометрия» и «масс-спектроскопия» по отношению к одному и тому же методу.
2. Непонятно, почему для исследования ПОМ методом ВЭЖХ автор не попытался использовать для разделения гетерополисоединений хроматографические колонки с органическими сорбентами в качестве неподвижной фазы. Ведь очевидны преимущества таких колонок по

сравнению с колонками на основе силикагеля при низких значениях рН элюента.

3. Рассматривал ли автор возможность взаимодействия заряженных частиц ПОМ с поверхностью гранул силикагеля, на которой могут присутствовать остаточные силанольные группы? Это могло бы объяснить появление неизвестных пиков, искажение их формы и низкую эффективность разделения.
4. Некоторые рисунки, например, рис. 7, 8, 11, 13 можно было бы выполнить в большем разрешении и размере (программное обеспечение позволяет это сделать) для лучшего визуального восприятия, оценки и сравнения хроматограмм и электрофореграмм.
5. На рис. 6 (стр. 45) представлена зависимость электрофоретической подвижности от типа комплекса (1, 2, 3). При этом между точками построена аппроксимирующая прямая. Создается впечатление, что электрофоретическая подвижность непрерывно зависит от типа комплекса, хотя числа, обозначающие типы комплексов могут быть только целыми неотрицательными (1, 2, 3).

Несмотря на указанные недостатки, они не уменьшают значимости и не влияют на общее благоприятное впечатление, производимое при прочтении данной работы. Автором проведен большой объем экспериментальной работы, результаты которой могут помочь другим исследователям при изучении не только тех ПОМ, которые описаны в диссертации, но и других типов гетерополисоединений.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации и выводам.

По объему, научной новизне, практической значимости диссертационная работа Жданова Артема Александровича «Применение методов ВЭЖХ и капиллярного электрофореза для изучения полиоксометаллатов в растворах» отвечает всем требованиям к диссертациям, представляемым на соискание

ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия, а ее автор заслуживает присуждения ему степени кандидата химических наук.

Кандидат химических наук,
научный сотрудник аналитической
лаборатории ФГБУН Института
катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения РАН
26.10.2015 г.



Патрушев Юрий Валерьевич

630090, г. Новосибирск, пр-т ак. Лаврентьева, 5
+7 (383) 326-97-09

Подпись Патрушева Ю.В. заверяю
Ученый секретарь Института
катализа СО РАН
Доктор химических наук



Козлов Д.В.