

УТВЕРЖДАЮ

Врио директора ИВС РАН

чл. корр. РАН, д.х.н., профессор

Панарин Е.Ф.

«_____» 2015г.



Отзыв ведущей организации на диссертационную работу

Щукиной Ольги Игоревны

**НОВЫЕ АНИОНООБМЕННИКИ С КОВАЛЕНТНО-ПРИВИТЫМ
РАЗВЕТВЛЕННЫМ ГИДРОФИЛЬНЫМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ СЛОЕМ ДЛЯ
ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ,**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия

Оценка актуальности темы диссертационной работы

Развитие приборной базы современной ионной хроматографии предполагает переход к безреагентным системам генерации элюента, которым, как правило является гидроксид калия. Это требует разработки стабильных, высокоэффективных и селективных анионообменников, характеризующихся высокой гидрофильностью и совместимых с гидрофильным гидроксидным элюентом. Оптимальной матрицей для получения таких сорбентов являются сополимеры стирола и дивинилбензола, благодаря их высокой химической стабильности. Поверхность матрицы при этом необходимо функционализировать посредством закрепления четвертичных аммониевых групп различной структуры. Однако, представленные в литературе методы модифицирования матриц такого типа не позволяют получать высокоэффективные фазы, поскольку для них наблюдаются значительные неионообменные взаимодействия поляризуемых анионов, таких как нитрат и бромид, с ароматической основой сорбента, а значительная гидрофобность анионообменников обуславливает их несовместимость с гидроксидом калия в качестве элюента. Щукиной О.И. предложены новые подходы к синтезу анионообменников, позволяющие гидрофилизовать поверхность сорбента за счет ковалентного закрепления на исходной матрице гидрофильного, разветвленного функционального слоя, экранирующего ароматическую основу фазы, что позволяет снизить вклад неионообменных взаимодействий в удерживание анионов и значительно улучшить хроматографические характеристики анионообменников. В связи с этим выполненная работа по синтезу высокоэффективных анионообменников, совместимых с современными безреагентными системами генерации элюента, характеризующихся достаточной гидрофильностью является актуальной.

Научная новизна полученных результатов

Соискателем предложены новые подходы к синтезу ковалентно привитых анионообменников на основе полистирол-дивинилбензола для ионной хроматографии, предполагающие использование различных соединений класса оксиранов для формирования ковалентно закрепленного разветвленного гидрофильного ионообменного слоя на поверхности матрицы. При этом показана возможность применения как моно- так

и диэпоксисоединений. Показано, что предложенные подходы к модифицированию в различной степени позволяют добиться снижения влияния матрицы на удерживание поляризуемых анионов. Соискателем делается вывод о преимуществе использования диглицидиловых эфиров по сравнению с моноэпоксисоединениями, поскольку это позволяет в большей степени экранировать матрицу, а также варьировать структуру функциональной группы и спейсера, контролируя таким образом селективность и эффективность получаемого сорбента. Важным достоинством данного исследования является выявление тенденций изменения селективности при варьировании структуры спейсеров и функциональных групп. В диссертации показано, что наибольшее влияние на селективность неподвижной фазы оказывает структура спейсера. Таким образом, автор отмечает, что при подборе структуры функционального слоя сорбента возможно получение анионообменника с заданными свойствами, что, несомненно, является важным результатом.

Значение результатов диссертации для науки и производства

Полученные в диссертационной работе Щукиной О.И. результаты имеют важное практическое применение, поскольку в настоящее время на рынке сорбентов не представлены отечественные анионообменники, а стоимость зарубежных аналогов чрезвычайно высока, поэтому разработка и производство отечественных неподвижных фаз для ионной хроматографии является чрезвычайно актуальной задачей. Диссертантом был синтезирован ряд новых анионообменников для ионной хроматографии, характеризующихся сравнимыми с коммерческими зарубежными аналогами значениями эффективности (до 56000 тт/м по поляризуемым ионам в изократическом режиме элюирования) и позволяющих проводить определение до восьми неорганических анионов за 6-12 минут. Подобраны условия синтеза, обеспечивающие получение сорбентов с ионообменной емкостью, позволяющей работать в режиме ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности. В работе также продемонстрирована возможность использования полученных анионообменников с разветвленным функциональным слоем для анализа различных вод, а также водных вытяжек из почвы. Из приведенных результатов можно сделать вывод о возможности применения данных неподвижных фаз в экологическом мониторинге окружающей среды, в области атомной энергетики, фармацевтической и пищевой промышленности.

Объем и структура диссертации

Работа Щукиной О.И. выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, 6 глав экспериментальной части, выводов и списка литературы из 132 наименований. Материал изложен на 135 страницах машинописного текста, содержит 79 рисунков и 38 таблиц. Диссертационная работа представляет собой полноценный научный труд. Автором поставлена актуальная и сложная задача, которая успешно решена.

Экспериментальной части работы предшествует подробный обзор литературы, посвященный рассмотрению различных матриц, а также способов их функционализации.

Диссертантом рассмотрены наиболее часто используемые структуры сорбентов, описаны общие подходы к их синтезу, преимущества и недостатки каждого способа. Проведен подробный анализ различных аспектов влияния матрицы и структуры ионообменного слоя на селективность и эффективность разделения, а также описаны особенности удерживания неорганических анионов на полимерных сорбентах. Значительное внимание в работе уделено рассмотрению способов улучшения селективности и эффективности анионообменников на основе полистирол-дивинилбензола. По итогам проведенного обзора литературы диссертант формулирует цель и задачи экспериментального исследования.

Главы диссертации, посвященные экспериментальной части работы, содержат описание полученных анионообменников с различной структурой функционального слоя, а также изучение их хроматографических свойств. Диссертантом были получены сорбенты шести типов с различной структурой функционального слоя. Каждая неподвижная фаза охарактеризована с точки зрения эффективности и селективности. Показано, что достичь наиболее перспективных результатов позволяют сорбенты с разветвленным ионообменным слоем, полученным при использовании 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира и третичных аминов, содержащих 1 или 2 гидрофильных заместителя. Такие анионообменники позволили разделить семь неорганических анионов менее чем за 15 мин с эффективностью 51000 тт/м по нитрат-иону, что является весьма многообещающим результатом. Четвертая и пятая главы диссертации посвящены, соответственно, исследованию механизма удерживания анионов и изучению стабильности полученных хроматографических колонок. Последняя глава диссертации посвящена анализу нескольких реальных объектов с использованием полученных колонок. Автором показана возможность успешного разделения и определения ряда неорганических анионов в составе природных вод различного происхождения.

Замечания и вопросы

- 1) Автором рассмотрено разделение только восьми анионов: фторида, формиата, хлорида, нитрита, бромиды, нитрата, сульфата и фосфата, однако многие современные аналитические задачи требуют определения таких анионов, как бромат, хлорат, ацетат, иодат и иодид. Диссертанту стоило прокомментировать возможность разделения этих анионов. Видит ли автор дальнейшие пути расширения круга определяемых компонентов?
- 2) Наблюдается некоторое противоречие в рассуждениях диссертанта, когда исходя из литературного обзора предлагается гидрофилизация поверхности матрицы для улучшения эффективности анионообменников, однако при этом в одном из предложенных методов функционализации автор предлагает для синтеза достаточно гидрофобный резорцинолдиглицидиловый эфир, содержащий ароматическое кольцо в структуре.
- 3) Учитывалась ли автором при разработке схем синтеза возможность протекания побочных реакций, и каким образом проводили подтверждение полученных структур?

Сделанные замечания носят частичный характер и не отражаются на общей высокой оценке исследования. Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне. Основные результаты опубликованы в 12 публикациях (4 статьи, 8 тезисов докладов), материалы исследований широко обсуждены на профильных научно-технических конференциях. Структура и объем диссертационной работы, выводы,

научные статьи, а также автореферат, опубликованные соискателем, полностью отражают и подтверждают научные положения, рассматриваемые в данной диссертационной работе.

Следует особо отметить объем проделанной практической работы и ценность полученных результатов не только с точки зрения фундаментальной науки, но и их применимость в прикладной области.

Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что работа «Новые анионообменники с ковалентно-привитым разветвленным гидрофильным функциональным слоем для ионной хроматографии» по актуальности, научной новизне, практическому значению полученных результатов отвечает требованиям п.9 "Положения о присуждении ученых степеней" (утв. постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г.), предъявляемым к диссертациям, представленным на соискание ученой степени кандидата химических наук. Диссертация является научно-квалификационной работой, связанной с приоритетными направлениями и программами развития отечественной фундаментальной и прикладной науки – разработкой эффективных систем на основе новых сорбентов.

Автор диссертационной работы Щукина Ольга Игоревна заслуживает присвоения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Заведующий аналитической
лаборатории, д.х.н.

Красиков Валерий Дмитриевич

20.04.2015

Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт высокомолекулярных
соединений Российской академии наук



В.О. Большой пр., д. 31,
г. Санкт-Петербург, 199004,
телефон (812) 323-74-07, факс (812) 328-68-69,
e-mail: imc@hq.macro.ru