



САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
SAMARA UNIVERSITY

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева»

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор –

проректор по научно-

исследовательской работе

 А. Б. Прокофьев

«17» января 2020 г.



№ _____

г. Самара

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Пушкаревой Татьяны Ивановны

«Аналитические аспекты окисления органических соединений кислородом
воздуха в водных растворах», представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая
химия

Актуальность темы диссертации

Одним из важнейших свойств органических соединений является их способность к окислению кислородом воздуха. При этом необходимо учитывать, что окислительные процессы, протекающие во всех объектах окружающей среды, часто подчиняются закономерностям свободнорадикальных реакций, происходящих по цепному механизму. Учитывая это обстоятельство, ключевая роль в окислительных процессах

экоотоксикантов принадлежит уже не молекулярному кислороду, а различного рода активированным кислородсодержащим частицам, присутствующим в ней в небольших количествах.

Необходимо заметить, что окисление природных и техногенных водорастворимых соединений в водных средах изучено недостаточно из-за сложности процедур пробоподготовки.

В связи с этим, идентификация продуктов окисления алкилфенолов кислородом воздуха в водных растворах, а также характеристик процессов окисления различных замещенных фенолов в водных растворах является актуальной задачей для аналитической химии.

Научная новизна диссертационной работы состоит в следующем:

1. Установлено, что как свободнорадикальное (кислородом воздуха в водных растворах), так и электрохимическое окисление 4-изопропилфенола приводит к образованию димерных и, в общем случае, олигомерных продуктов, что объяснено, промежуточным образованием хинонметидного интермедиата и его взаимодействием с исходным фенолом.

2. Детальная идентификация продуктов окисления алкилфенолов в водных растворах позволила впервые переосмыслить особенности протекания известной в аналитической химии цветной реакции фенолов с хлоридом железа (III). Входящие в состав первоначально образующихся окрашенных комплексов молекулы фенолов через некоторое время окисляются с образованием хинонметидных интермедиатов и, далее, набора плохо растворимых в воде олигомерных продуктов.

3. Аналогия процессов окисления алкилфенолов и окислительной димеризации природных флавоноидов (на примере кверцетина) позволила впервые предложить механизм образования их димеров и олигомеров, часто обнаруживаемых во многих природных объектах.

4. Впервые охарактеризованы продукты электрохимических превращений двух пестицидов: дифеноконазола и крезоксим-метила, рассмотренных как способ моделирования свободнорадикальных процессов.

В случае дифеноконазола преобладают процессы окисления, связанные с деструкцией 1,3-диоксоланового фрагмента молекулы, но среди продуктов электрохимических превращений крезоксим-метила преобладают продукты его гидролиза и восстановления.

Значимость полученных результатов для науки и производства

В диссертационной работе Пушкаревой Т.И. получены следующие практически значимые результаты:

1. Установление механизма и продуктов окисления 4-замещенных алкилфенолов важно для объяснения химических превращений некоторых алкилфенолов (например, 4-октил- и 4-нонил-), являющихся продуктами трансформации неионогенных поверхностно-активных веществ, часто попадающих в сточные и природные воды и обладающих эндокринной токсичностью.

2. Установление закономерностей превращений кверцетина в условиях свободнорадикального окисления кислородом воздуха в водных растворах, позволяет объяснить детали его антиоксидантной активности.

3. Идентификация продуктов электролиза пестицидов дифеноконазола и крезоксим-метила позволяет предположить пути и продукты их деградации в водных объектах окружающей среды, и, следовательно, прогнозировать их влияние на окружающую среду.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций

Достоверность и обоснованность результатов и выводов, представленных в диссертации Пушкаревой Т.И., обеспечены использованием современных инструментальных методов исследования, включая высокоэффективную жидкостную хроматографию с масс-спектрометрическим детектором (Agilent 1290 Infinity). Кроме того, масс-спектрометрическое определение продуктов окисления 4-изопропилфенола

проводили на масс-спектрометре с ионной ловушкой Bruker amaZON ETD с ионизацией электрораспылением в режимах детектирования положительных и отрицательных ионов. Для определения точных молекулярных масс отдельных компонентов в работе был использован масс-спектрометр LTQ Orbitrap Velos с электрораспылительной ионизацией. Полученные теоретические и экспериментальные результаты статистически обработаны и достаточно хорошо согласуются с современными научными представлениями о моделировании механизма образования димерных и олигомерных продуктов окисления флавоноидов и использованием результатов окисления 4-изопропилбензола в водных растворах.

Материалы диссертации опубликованы в рецензируемых журналах и обсуждались на научных конференциях всероссийского и международного уровней.

По материалам диссертации опубликовано 9 статей в журналах, рекомендованных ВАК, и 3 тезисов докладов.

Структура диссертации содержит все обязательные элементы кандидатской диссертации, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов и списка цитируемой литературы, состоящего из 153 источников. Материал диссертации изложен на 155 страницах машинописного текста, содержит 15 таблиц и 29 рисунков.

Замечания по работе

По содержанию диссертации и представлению ее результатов можно сделать следующие замечания:

1. Чем обусловлен выбор исключительно этих фенольных соединений в качестве объектов исследования?
2. На основании каких умозаключений автор диссертационной работы выбирал режим барботирования, эффективность и продолжительность

люминисцентного освещения при окислении 4-изопропилфенола кислородом атмосферного воздуха?

3. При каких температурах проводились эксперименты по окислению изучаемых органических водорастворимых аналитов и почему?

4. С какой целью перед анализом аналиты 4-изопропилфенола и кверцетина после окисления подкисляли до значения $pH = 3$?

5. Хотелось бы уточнить у автора диссертации в течение какого времени изучались продукты окисления органических водорастворимых аналитов в водных средах (сутки, двое суток, неделя, месяц) и почему.

6. Почему электролиз при электрохимическом окислении 4-изопропилфенола проводили при одной температуре?

Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку диссертации и не снижают значимости проведенных автором исследований и полученных результатов, и связаны со сложностью поставленной перед диссертантом задачи.

Заключение

Представленные в рассматриваемой работе результаты исследований вносят вклад в развитие аналитической химии.

Вынесенные на защиту научные положения в достаточной мере обоснованы и соответствуют поставленным целям и решаемым задачам.

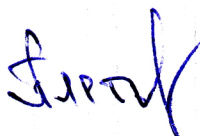
Диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, выполненную соискателем самостоятельно на высоком уровне, и представляет собой решение задачи, имеющей значение для развития аналитической химии.

Работа соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 года (в редакции от 01.10.2018 г.).

Соискатель – Пушкарева Татьяна Ивановна – заслуживает присуждения

ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 –
Аналитическая химия.

Заведующий кафедрой химии
федерального государственного
автономного образовательного
учреждения высшего образования
«Самарский национальный
исследовательский университет
имени академика С.П. Королева»
(Самарский университет),
научный руководитель
НОЦ «Хроматография»,
д.т.н., профессор,
специальность 02.00.02 -
аналитическая химия



Платонов Игорь Артемьевич

федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королёва
443086, Россия, г. Самара, Московское шоссе, д.34
тел.: (846) 335-18-26,
Факс: (846) 335-18-36
E-mail: ssau@ssau.ru
кафедра химии: тел.: (846) 335-18-06
E-mail: pia@ssau.ru

