

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Горбовской Анастасии Владимировны
на тему «Новые многофункциональные неподвижные фазы с привитыми
полимерными слоями для жидкостной хроматографии»
по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия»

Работа Горбовской А.В. посвящена разработке и изучению свойств нового поколения сорбентов для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) со смешанным механизмом удерживания различных полярных сорбатов. Основной акцент в работе сделан на сочетание полярности и ионообменных взаимодействий в сорбентах, характерных для использования в вариантах ионообменной (ИОХ), обращенно-фазовой (ОФ ВЭЖХ) и гидрофильной хроматографии (ГИХ). **Актуальность данной работы** связана с тем, что в реальных жидкостно-хроматографических системах достаточно редко реализуется лишь один механизм удерживания. Особенно это характерно для полярных аналитов, которые представляют основные классы соединений важных для биохимических, фармакологических, биомедицинских и других исследований. Поэтому **основная цель работы** заключалась в разработке новых сорбентов с заданной гидрофильностью и ионообменной емкостью для использования в вышеупомянутых вариантах ВЭЖХ.

Соответственно, **научная новизна работы** состоит в разработке сорбентов с целенаправленно измененными свойствами, в первую очередь, гидрофильностью поверхности, и изучении хроматографических характеристик таких многофункциональных неподвижных фаз. Следует отметить **большой объем экспериментальной работы**, в которой изучено более новых двадцати сорбентов и несколько групп модельных сорбатов. В этой связи, особо следует отметить, что автором показана воспроизводимость

синтеза сорбентов (раздел 2.4 диссертации). Новым и интересным подходом к оценке свойств полученных сорбентов является использование коэффициентов селективности различных анионов для характеристики сорбентов и отдельных видов взаимодействия. Результаты работы представлены на 71 рисунке и в 51 таблице, не считая дополнительных результатов, представленных в приложении. Общий объем работы составляет 188 страниц.

Практическая значимость работы представлена совокупностью методик по разделению широкого круга модельных соединений на различных неподвижных фазах. Однако, следует отметить, что в работе отсутствуют четко сформулированные критерии по использованию сорбентов. Выбор сорбентов из многих синтезированных не обоснован. Интересным, но спорным результатом, демонстрирующим универсальность использования полученных сорбентов, является возможность разделения до 21 аниона в режиме ИХ, а также 8 аминокислот, 6 витаминов, 8 сахаров и 10 азотистых оснований и нуклеозидов в режиме ГИХ. Интересными представляются данные по сравнительной характеристике свойств полученных сорбентов путем сравнения асимметрии хроматографических пиков объемных легкополяризуемых анионов.

Достоверность полученных результатов и степень обоснованности сделанных автором выводов и рекомендаций не подлежит сомнению, что связано с широким использованием современных методов обработки результатов. Работу отличает высокий и современный экспериментальный уровень.

Диссертационная работа А.В. Горбовской прошла **хорошую апробацию** в виде многочисленных докладов, сделанных на различных международных и всероссийских конференциях. По теме работы опубликовано четыре научных статьи в международных рецензируемых журналах и 8 иных

публикаций. Большой личный вклад в работу Горбовской Анастасии Владимировны не вызывает сомнений.

По работе имеется ряд замечаний:

1. В работе в качестве матрицы для синтеза сорбентов использовали ПС-ДВБ со степенью сшивки 50%, средним диаметром зерен $5,5 \pm 0,5$ мкм и средним диаметром пор 4 нм. Данный выбор следует признать неудачным для решения поставленной в работе задачи по гидрофилизации (или экранирования) поверхности матрицы. Во-первых, для этой цели все чаще используются более гидрофильные матрицы на основе поливинилового спирта и полиакрилатных сополимеров. Во-вторых, для получения высокоэффективных сорбентов на основе гидрофобного ПС-ДВБ с привитым гидрофильным слоем рекомендуется использовать либо непористые матрицы, либо макропористые матрицы с размером пор более 200 нм. В разделе 1.3. Способы гидрофилизации неподвижных фаз применение сорбентов на основе ПВА и полиакрилатов практически не рассматривается.
2. Таблица 8 диссертации. Автор указывает, что использует фотометрическое детектирование углеводов при 190 нм с использованием смеси ацетонитрил-воды (85 : 15 об/об) в качестве подвижной фазы. Применение данного способа детектирования вызывает вопросы, поскольку коэффициент пропускания ацетонитрила при данной длине волны составляет около 10%. Соответственно, из-за высокого уровня шумов базовой линии чувствительность детектирования будет невысокой, так же как и ожидаемые аналитические показатели, включая пределы обнаружения, необходимость использования относительно концентрированных растворов для получения хроматографических характеристик. Кроме того, на рис. 49 автор приводит хроматограмму, полученную с использованием рефрактометрического детектора, общепринятого для вышеупомянутой подвижной фазы.

3. На стр. 70 диссертации автор указывает использование воды в качестве маркера мертвого объема для всех классов сорбентов со ссылкой на работу [43]. Данное утверждение является спорным при определении мертвого времени полученных сорбентов, особенно для ГИХ, так как вода, строго говоря, не является инертным или полностью неударживаемым компонентом в этих условиях, поскольку способна к образованию водородных связей как с аминогруппами, так и гидроксильными группами в составе привитого слоя. Для данного типа сорбентов более правильным считается пикнометрический способ определения мертвого объема колонок.

4. В главе 6 приведено сравнение свойств разработанных сорбентов с коммерчески доступными. Во-первых, правильнее говорить о промышленно выпускаемых хроматографических колонках и сорбентах. Во-вторых, автор работы пошел по пути наименьшего сопротивления и рассмотрел хроматограммы, представленные исключительно в каталогах соответствующих компаний (ссылки 127-134). Недостаток использования каталогов и других изданий компаний, производящих сорбенты, состоит в том, что опубликованные в них материалы не проходят научное рецензирование, в отличие от журнальных статей, а приведенные данные могут отличаться от реальных.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования Горбовской А.В. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным Положением о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Горбовская Анастасия Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник кафедры физической химии,
химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»

НЕСТЕРЕНКО Павел Николаевич

21 ноября 2023 г.

Контактные данные:

тел.: 7(495)9391926, e-mail: p.nesterenko@phys.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена

диссертация: 02.00.02 – Аналитическая химия

Адрес места работы:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени

М.В.Ломоносова», химический факультет

Тел.: 7(495) 939-16-71; e-mail: p.nesterenko@phys.chem.msu.ru