

## 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

Ужесточение требований к контролю качества пищевой продукции, фармацевтических объектов и других сложных многокомпонентных смесей приводит к необходимости разработки новых хроматографических материалов, применимых в различных режимах жидкостной хроматографии для обеспечения экспрессности, селективности и эффективности определения целевых компонентов. Работа Горбовской А.В. посвящена разработке и исследованию хроматографических свойств новых ковалентно привитых многофункциональных фаз на основе полистирола - дивинилбензола с повышенной гидрофильностью, подходящих для работы в режимах ионной хроматографии с подавлением, гидрофильной хроматографии и ОФ ВЭЖХ. Использование таких сорбентов позволяет обеспечить одновременные взаимодействия разных типов, что дает возможность достичь высокой селективности разделения сложных смесей веществ, значительно отличающихся по своим физико-химическим характеристикам, в связи с чем работа Горбовской А.В. является **актуальной**.

**Научная новизна** работы определяется в первую очередь полученными новыми данными о возможности использования приготовленных сорбентов с повышенной гидрофильностью для экспрессного и высокоэффективного определения гидрофобных, слабо гидратированных и сильнополярзуемых аналитов. Автором разработаны и исследованы многофункциональные сорбенты, позволяющие работать в трех хроматографических режимах: ИХ с подавлением, ГИХ и ОФ ВЭЖХ, а также получены новые данные об удерживании на ковалентно привитых сорбентах в режиме ИХ с подавлением ранее не исследованных аналитов: галогенуксусных и фосфоновых кислот.

**Практическая значимость** работы связана с полученными автором новыми многофункциональными сорбентами, обладающими достаточно селективностью для разделения до 21 аниона в режиме ИХ, а также дающими возможность разделить 8 аминокислот, 6 витаминов, 8 сахаров и 10 азотистых оснований и нуклеозидов в гидрофильном режиме в режиме ГИХ. Полученные автором колонки применены для анализа реальных объектов и доказали свою эффективность. Так, сорбент на основе химически модифицированной матрицы с привитым полиамином, кватернизованным глициолом, применен для анализа морских и питьевых вод. Автору удалось успешно определить количество бромид-иона в морской воде в количестве, более чем в 1400 раз меньшем, чем суммарное содержание хлорида и сульфата.

Достоверность и обоснованность результатов исследований и сделанных научных выводов не вызывают сомнений, поскольку в ходе исследования автор применял реагенты высокой чистоты и использовал современное оборудование и современные методики и подходы к получению сорбентов и проведению хроматографических разделений, что позволило Анастасии Владимировне получить достоверные экспериментальные данные. Сопоставление приготовленных новых сорбентов друг с другом и с известными коммерческими образцами проведено с применением современных моделей и тестов и является вполне обоснованным и грамотным.

Диссертационная работа Горбовской А.В. состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения (четыре главы), заключения, общих выводов и списка цитируемой литературы. Материал работы изложен на 188 страницах машинописного текста, содержит 71 рисунок, 51 таблицу и 10 приложений, в списке цитируемой литературы 135 наименований.

**Введение** содержит описание научной проблемы, актуальности, научной новизны и практической значимости решаемой научной задачи. **Первая глава** работы представляет собой обзор литературы, в котором автором подробно рассмотрены матрицы для многофункциональных сорбентов, типы существующих многофункциональных сорбентов, а также способы гидрофиллизации неподвижных фаз на примере анионообменников для ИХ с

подавлением на основе полимерных матриц. На основании приведенных литературных данных автор ставит своей задачей изучение и оптимизацию условий синтеза, что позволит регулировать ёмкость, гидрофильность и селективностью получаемых неподвижных фаз. В качестве нового способа модифицирования полимерной матрицы ПС-ДВБ автором предлагается окисление двойных связей для получения гидрофильной точки закрепления для последующей прививки полимеров, а также для дополнительной гидрофиллизации поверхности матрицы за счет гидролиза эпоксидных колец, не использованных для закрепления функциональных групп.

Следующая глава диссертации (экспериментальная часть) подробно описывает оборудование и реагенты, использованные в работе, а также дает достаточную информацию для того, чтобы предложенный автором синтетический подход к приготовлению новых многофункциональных сорбентов мог быть воспроизведен коллегами. Следует отметить, что автор также приводит данные о воспроизводимости предложенных методик синтеза (хотя, строго говоря, приведенные данные говорят не только о воспроизводимости синтеза, но и о воспроизводимости самой процедуры изготовления колонки, включая ее заполнение), посвящая этому вопросу отдельный раздел Главы 2, что всегда активно обсуждается при описании сложных многостадийных синтезов и неизменно вызывает вопросы. В экспериментальной части также подробно описаны условия проведения хроматографического анализа и процедура определения емкости приготовленных анионообменных сорбентов.

Третья глава работы посвящена обсуждению основных результатов исследования. Автором получены неподвижные фазы с привитыми полиэлектролитами и исследованы их хроматографические свойства в режимах ИХ, ГИХ и ОФ ВЭЖХ. Автором предложены способы повышения ёмкости и гидрофильности подобных фаз за счёт исследования влияния условий синтеза на хроматографические параметры в режиме ИХ с подавлением. Разработанные автором многофункциональные сорбенты позволяют получить близкую разделяющую способность и эффективность в режиме ИХ с подавлением с ранее предложенными в научной группе гиперразветвленными

анионообменниками на основе аналогично аминированной полимерной матрицы ПС-ДВБ, однако при этом характеризуются более высокой селективностью и эффективностью разделения по отношению к нескольким классам аналитов как в режиме ГИХ, так и в режиме ОФ ВЭЖХ, сравнимой с коммерческими аналогами – более 20 тыс. ТТ/м для ряда азотистых оснований, более 15 тыс. ТТ/м для многих аминокислот. Автор, тем не менее, отмечает, что несмотря на малое количество сшивок в структуре функционального слоя приготовленных неподвижных фаз и дополнительные предложенные пути гидрофилизации функционального слоя, фазы с привитыми полиэлектролитами менее гидрофильны и в режиме ИХ характеризуются меньшей степенью экранирования матрицы по сравнению с гиперразветвленными сорбентами, в связи с чем дальнейшее направление работы автора было посвящено приготовлению и исследованию хроматографических параметров неподвижных фаз с привитым ПЭИ, кватернизованным глицидолом, поскольку в литературе имеются данные о том, что экранирование матрицы с помощью ПЭИ позволяет увеличить степень гидрофилизации в режимах ИХ и ГИХ. Варьирование условий синтеза, включающих количество глицидола, температуру и продолжительность, позволило автору управлять ёмкостью и селективностью анионообменников, при этом гидрофильность фаз изменялась незначительно. Варьирование рН реакционной среды не оказывало значительного влияния на селективность разделения, однако приводило к снижению ёмкости и росту степени экранирования и гидрофильности в режиме ИХ. Согласно полученным автором данным, наилучшие результаты показал подход, в котором чередовали этапы кватернизации ПЭИ глицидолом в нейтральной среде, а затем полимеризации в щелочной. Однако, даже наиболее гидрофильный сорбент, полученный автором на этом этапе, можно охарактеризовать лишь как фазу средней гидрофильности, что может быть связано со способом модифицирования ПС-ДВБ, приводящем к созданию якорных аминогрупп не только на поверхности, но и внутри частиц, в результате чего часть ионообменных центров оказывается в слабо гидратированном окружении. Автор предполагает, что изменение способа

модифицирования полимерной матрицы ПС-ДВБ может благоприятно сказаться на гидрофильности фаз и посвящает этому следующий этап работы.

В разделе 3.3 автор описывает влияние способа модифицирования матрицы на хроматографические свойства сорбентов. Согласно полученным данным, замена способа модифицирования матрицы ПС-ДВБ на эпоксидирование приводит к снижению удерживания оксогалогенидов и поляризуемых анионов (хлорат, бромат) и к росту симметрии их пиков в режиме ИХ, а в режиме ГИХ к снижению относительного удерживания гидрофобных аминокислот, а также к улучшению симметрии пиков для большинства исследованных аналитов. Повышение степени гидрофиллизации сорбентов за счёт эпоксидирования полимерной матрицы ПС-ДВБ оказалось более действенным способом по сравнению с полимеризацией глицидола в щелочной среде. Тем не менее, одновременное использование этих двух подходов позволило автору реализовать наибольшую степень экранирования матрицы. Сорбенты, полученные автором, по гидрофильности сравнимы с наиболее гидрофильными ковалентно привитыми анионообменниками, описанными в литературе.

**Четвертая глава** диссертации Горбовской А.В. посвящена изучению стабильности приготовленных хроматографических колонок. Автором показано, что для предлагаемых сорбентов необходимо несколько раз осуществить переход между режимами ИХ и ГИХ, чтобы обеспечить стабильную работу сорбента: согласно приведенным данным, автором наблюдалось значительное снижение удерживания всех исследуемых анионов в режиме ИХ при первом переходе в режим ГИХ и обратно. Вероятно, снижение факторов удерживания связано со снижением количества доступных ионообменных центров, что может быть как следствием снижения их доступности в результате конформационного перехода полимера в органическом растворителе, так и результатом нарушения слоя полиэлектролита при контакте с подвижной фазой.

**Пятая глава** работы описывает процедуры анализа реальных объектов с использованием приготовленных сорбентов. Автором показано, что полученные сорбенты могут быть успешно использованы для определения в

различных реальных объектах широкого круга анионов в режиме ИХ с подавлением и аминокислот в режиме ГИХ, причем полученные результаты конкурентны результатам, полученным с использованием коммерческих неподвижных фаз.

В шестой главе приведено сравнение полученных результатов с коммерчески доступными аналогами. Автором показано, что полученный набор колонок не уступает по хроматографическим характеристикам ряду коммерчески доступных фаз, а также проявляет высокую устойчивость в широком диапазоне рН. Предложенные автором способы гидрофилизации поверхности неподвижной фазы позволяют получить селективные сорбенты, подходящие для работы в режимах ИХ с подавлением и ГИХ, что выгодно отличает их от многих коммерчески доступных колонок.

В целом материалы диссертационной работы позволяют заключить, что полученные Горбовской А.В. результаты вносят существенный вклад в развитие хроматографических материалов, расширение возможностей хроматографического анализа с использованием актуальных многофункциональных сорбентов. По теме диссертации опубликованы 4 статьи, результаты работы представлены в 15 тезисах докладов на отечественных и международных конференциях.

Оппонент не имеет принципиальных замечаний к работе, однако, как и к любому большому исследованию, к работе есть ряд вопросов и комментариев. Как справедливо замечает автор, модификация пористых матриц полимерами вызывает значительное изменение их пористой структуры. В первую очередь это может сказываться на степени доступности порового пространства полимерной матрицы для полимерного модифицирующего агента. В связи с этим возникает два вопроса, которым автор не уделяет внимания в работе: будут ли наблюдаться значимые отличия в хроматографических свойствах сорбентов, полученных при модификации полимерами пористой и непористой матриц? А также не является ли проявление недостаточного экранирования гидрофобной поверхности матрицы результатом доступности для аналитов порового пространства матрицы, не модифицированного гидрофильными реагентами?

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. 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:

кандидат химических наук  
ведущий научный сотрудник

Канатьева  
Анастасия Юрьевна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)  
Лаборатория спектральных и хроматографических исследований

Контактные данные:

тел.:

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:  
02.00.04 – Физическая химия

Адрес места работы:

ГСП-1, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Тел.: 7 495 6475927 доб. 113; e-mail: kanatieva@ips.ac.ru

Подпись Канатьевой А.Ю. удостоверяю  
Ученый секретарь ИНХС РАН  
Д.х.н.

Костина Ю.В.