

ОТЗЫВ

официального оппонента

о диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук Просунцовой Дарьи Сергеевны

на тему:

«Синтез и исследование сорбентов на основе сополимера стирола и дивинилбензола, модифицированных наночастицами золота, для ВЭЖХ»
по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия»

Диссертационная работа Д.С. Просунцовой посвящена решению оригинальной и весьма актуальной задаче – поиску и применению новых функциональных материалов с целью создания универсальных сорбентов для жидкостной хроматографии, селективных к различным группам органических соединений. Устойчивый интерес к наноразмерным материалам, в частности наночастицам (НЧ) золота, обусловлен возможностью получения сорбентов с различным адсорбционным потенциалом и свойствами, а также широким интервалом их структурной селективности при разделении сложных по составу смесей природного и синтетического происхождения. Вместе с тем, для целей ВЭЖХ актуальной и по ряду позиций нерешенной проблемой остаётся выбор стабильной основы для нанесения НЧ, устойчивой как к условиям хроматографического эксперимента, так и пригодной для прочной иммобилизации НЧ на поверхности носителя. Уникальные свойства сверхсшитого ПС-ДВБ, который имеет жёсткую структуру, устойчив в диапазоне рН 0-14, совместим со 100% органическими фазами, позволяют рассматривать его в качестве удачной альтернативы обычно применяемым силикагельным матрицам. Безусловно, особое значение разрабатываемые сорбенты для ВЭЖХ на основе НЧ золота и ПС-ДВБ имеют для создания эффективных хиральных НФ, синтез которых представляет собой отдельную сложную исследовательскую задачу, особенно на стадии иммобилизации хиральных селекторов на поверхность подходящего субстрата. В этой части исследований число нерешенных вопросов по-прежнему значительно превышает число найденных решений. Таким образом, по глубине обозначенной научной проблемы, цели и совокупности поставленных задач диссертационная работа Д.С. Просунцовой,

безусловно, является **актуальной, научно-обоснованной и практически востребованной.**

Диссертация Д.С. Просунцовой имеет традиционную структуру и полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертационным работам: введение, обзор литературы (глава 1), экспериментальную часть (глава 2), результаты и их обсуждение (глава 3), заключение, выводы, список литературы, а также список используемых сокращений. Диссертация изложена на 179 стр., содержит 96 рисунков, 42 таблицы, в списке цитируемой литературы 133 источника. Рукопись диссертационной работы аккуратно оформлена, пронумерована, написана с применением современной номенклатуры по аналитической химии и хроматографии. Включает чёткие и лаконичные формулировки основных полученных результатов и выводов; таблицы, графики, рисунки и фотографии содержат исчерпывающую информацию по полученным новым данным.

В обзоре литературы (*глава 1*) выполнен систематический анализ известных данных по применению наноматериалов в жидкостной хроматографии. Кратко обсуждаются достоинства и ограничения наночастиц разной химической природы, при этом особое внимание уделяется наночастицам золота (НЧЗ). Далее автор диссертации подробно описывает использование НЧЗ в различных вариантах ВЭЖХ: несвязанные НЧЗ; сорбенты, модифицированные НЧЗ; НЧХ на носителе в капиллярной ВЭЖХ и т.д. Для каждого случая рассматриваются условия хроматографического использования НЧЗ (элюенты, рН, модификаторы поверхности), а также характеристики хроматографических колонок, включая их стоимость. Возможность модифицирования поверхности НЧЗ различными селекторами, в том числе и хиральными, обеспечивает условия высокой структурной селективности сорбентов на основе НЧЗ – от разделения позиционных изомеров производных бензола до разделения энантиомеров. Кроме того, как следует из обзора литературы, носителями для НЧЗ могут быть самые различные материалы (силикагель, оксид алюминия, различные полимеры), в результате чего удаётся получать различные наногибридные материалы, характеризующиеся стабильностью, воспроизводимостью и "программируемостью" свойств. Особое внимание уделяется описанию достоинств полимерных носителей, поскольку

полимерные цепи гибкие и могут содержать множество функциональных групп, что позволяет эффективно иммобилизовать наночастицы различными способами. Отмечается, что для многих задач также важен и химический состав носителя, а полимерных платформ имеется практически неограниченное количество, от натуральных до синтетических. Кроме того, диссертант выделяет важное достоинство полимерных носителей - гибридная структура с полимерами позволяет наночастицам благородных металлов сохранять высокую устойчивость к агрегации. Итак, наиболее интересными и перспективными материалами для целей аналитической ВЭЖХ представляются гибридные сорбенты, включающие полимерную матрицу, иммобилизованные в неё НЧЗ, а также различные модификаторы-лиганды поверхности НЧЗ с заданным набором селективных свойств. Литературный обзор изобилует большим числом примеров удачных попыток создания подобных композитных сорбентов (полимер/НЧЗ/селектор), однако отмечается, что систематического исследования всего спектра аналитических возможностей таких сорбентов в ВЭЖХ не проводилось. Кроме того, остаются нерешёнными и ряд методических вопросов, связанных с их синтезом, подбором необходимого селектора, выбором оптимальных условий хроматографирования и т.д. Также практически не изученными остаются и межмолекулярные взаимодействия на поверхности таких сложных наногибридных сорбентах. Таким образом анализ литературных данных однозначно демонстрирует **перспективность** и **актуальность** сформулированной темы исследования, свидетельствует о её **научной важности** и **новизне**.

Глава 2 посвящена подробному описанию экспериментальной части работы. Автором перечислены основные использованные реактивы (сорбаты, растворители) и их квалификация по степени чистоты, а также материалы носителей, с подробной характеристикой их поверхности. Впечатляет широкий выбор сорбатов для исследования – от β -блокаторов до α -фенилкарбоновых кислот, что ещё раз демонстрирует возможности использования предложенных в диссертации сорбентов на основе НЧЗ для решения самых разных аналитических задач. Детально и грамотно описаны оборудование и методики ВЭЖХ-эксперимента, а также способы обработки первичного хроматографического сигнала. Немаловажно описание методик заполнения хроматографических колонок

впервые синтезированными сорбентами и их исследование различными физическими методами, что имеет большое значение для воспроизводимости полученных в диссертации данных. Центральное место в *главе 2* занимает описание методик синтеза сорбентов с применением НЧЗ: поражает продуманная до мелочей точная "техника сборки" нанокompозитных сорбентов, обеспечивающая получение сорбента с заданным набором селективных функций. Достоверность полученных экспериментальных данных подтверждается применением на разных этапах выполнения диссертации современных методов исследования (хроматографическое и спектральное оборудование), а также данными результатов практической апробации. Содержание экспериментальной части работы позволяет однозначно судить о том, что Д.С. Просунцова является сложившимся специалистом в области химического анализа, владеет необходимым арсеналом средств и способов аналитических измерений, способна к решению нетривиальных задач, что свидетельствует о её **высокой квалификации** и широком **научном кругозоре**. Особо отмечу и тот факт, что подавляющая часть экспериментальных данных в диссертации получена впервые.

Обсуждению полученных результатов посвящена *глава 3*. Этот раздел диссертации состоит из подразделов, в каждом из которых описываются новые полученные результаты. Обсуждаются методы синтеза НЧЗ заданного диаметра, пути их стабилизации, а также способы иммобилизации в пористую структуру полимера-носителя. По данным электронной микроскопии было показано, что НЧЗ имеют размер 15-20 нм. Особо упоминаю достойный синтез сополимера стирола и дивинилбензола, модифицированного наночастицами золота с различными аминокислотами. При этом для "закрепления" молекул аминокислот на поверхности НЧЗ использована S-содержащая липоевая кислота. Образование агрегата НЧЗ - липоевая кислота – аминокислота подтверждена совокупностью спектральных методов и элементного анализа. Также были получены композиты на основе НЧЗ с привитыми антибиотиками эремомицином и ванкомицином. Ключевое значение для возможности применения полученных материалов в качестве ВЭЖХ-сорбентов имеют морфологические и физико-химические характеристики их поверхности (площадь, объём пор и т.д.). Используемый в работе арсенал физических и физико-химических методов определения свойств

полученных материалов позволил сделать однозначный вывод об их пригодности в качестве сорбентов для ВЭЖХ: частицы имеют близкую к сферической форму, средний размер 3-6 мкм, площадь функциональной поверхности 300-600 м²/г. Далее диссертант приступает к тестированию полученных сорбентов на предмет их способности к различным типам межмолекулярного взаимодействия (тест Танака), по результатам которого сделан важный вывод о том, что для всех синтезированных сорбентов значимый вклад во взаимодействия с аналитами даёт гидрофобная полимерная матрица, при этом наблюдается гидрофилизация сорбентов после модифицирования. Безусловно наибольшую ценность представляют результаты исследования закономерностей удерживания молекул разных классов и групп на полученных сорбентах. Так, показана их высокая селективность при разделении аналитов разной природы в разных режимах элюирования (ОФ-, НИС-режимы), реализация которых для одного сорбента на основе силикагеля принципиально невозможно. Конечно, это один из наиболее важных и значительных результатов данной работы, имеющих наряду с фундаментальной составляющей большое практическое значение. Нельзя не упомянуть и полученные в работе результаты по удовлетворительному разделению энантиомеров профенов в режиме ОФ-ВЭЖХ. Достигнутая селективность разделения энантиомеров (1.28-1.45), вероятно, не предел, но потенциал возможностей в плане хиральной селективности у рассмотренных сорбентов, очевидно не исчерпан. Накопление и систематизация данных по разделению других энантиомеров, оптимизация состава ПФ, уверен в будущем позволят увеличить хиральную селективность полученных сорбентов.

О большом личном вкладе в выполненное исследование свидетельствует **хорошая апробация работы** на профильных всероссийских и международных конференциях, в которых Д.С. Просунцова принимала активное участие и неоднократно выступала с устными и стендовыми докладами. Особо подчеркну, что материалам выполненного исследования опубликовано 5 статей в рейтинговых профильных журналах, что, безусловно, свидетельствует о качестве и полноте данной квалификационной работы. Отмечу, что в большинстве публикаций фамилия диссертанта в списке соавторов стоит на первом месте, что дополнительно указывает на большой личный вклад соискателя и свидетельствует о высоких этических

принципах научного руководителя. Аналитическая направленность изданий позволяет сделать вывод о том, что широкий круг специалистов в области создания новых хроматографических сорбентов для ВЭЖХ имели возможность ознакомиться с новыми и весьма интересными результатами Д.С. Просунцовой. Отмеченные публикации **полностью отражают** содержание работы, соответствующей паспорту научной специальности 1.4.2. – аналитическая химия. Кроме того, диссертационное исследование выполнялось при финансовой поддержке гранта РФФИ, что также свидетельствует об актуальности работы, дополнительной экспертизе и апробации результатов диссертации на стадии написания отчётов по гранту. Хотел бы обратить внимание диссертанта и других членов её научного коллектива, что подробное изложение методик синтеза новых (уместно сказать, что по ряду позиций уникальных) сорбентов, а также найденные новые аналитические решения по применению этих сорбентов при ВЭЖХ-разделении компонентов сложных смесей, включая энантиомеры, указывает на необходимость закрепления за авторами их приоритета по практическому применению полученных результатов. Считаю уместным рекомендовать диссертанту и её коллегам часть разработанных подходов и методик ввиду их **высокой практической важности** запатентовать.

Результаты работы *могут быть использованы* в проведении научных исследований в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова (г. Москва), Санкт-Петербургском государственном университете (г. Санкт-Петербург), Воронежском государственном университете (г. Воронеж), Самарском государственном техническом университете (г. Самара), Самарском национальном исследовательском университете им. С.П. Королёва, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (г. Москва), Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (г. Москва) и в других научно-образовательных центрах страны, а также в учебных курсах по молекулярной хроматографии, адсорбции, методам разделения и концентрирования, наноаналитике, супрамолекулярной химии и нанохимии. Замечу, что предложенные новые эффективные сорбенты с широким интервалом структурной селективности, включая возможность разделения энантиомеров, без сомнения, будут полезны и востребованы специалистами в области хроматографического анализа фармацевтических препаратов, получения гомохиральных образцов различных лекарственных веществ, специалистов биохимических и экологических лабораторий.

Диссертационная работа Д.С. Просунцовой оставляет хорошее впечатление благодаря четкому и ясному изложению основных положений, прекрасным оформлением, внутренней логикой и непротиворечивостью полученных результатов и выводов. Однако, в порядке научной дискуссии, хотелось бы задать **несколько вопросов**:

1) корректно ли указывать значения приведённых времен удерживания анализов (как, впрочем, и коэффициентов ёмкости) без указания температуры выполненного ВЭЖХ-эксперимента? какова погрешность определения элюционных характеристик в выполненном эксперименте?

2) насколько прочно адсорбируются НЧЗ на поверхности нефункционализированного полимера?; зависит ли энергия взаимодействия поверхности нативного полимера с НЧЗ от их размера?; каково среднее "время жизни" хроматографической колонки без заметной потери её эффективности и селективности?

3) влияет ли состав подвижной фазы (количество органического модификатора, рН) на энансиоселективность при разделении рацематов на колонках с полученными наногибридными адсорбентами?

4) какая необходима степень заполнения поверхности носителя наночастицами золота и какой должна быть концентрация привитых молекул модификатора на поверхности НЧЗ, чтобы наблюдался желаемый аналитический эффект у получаемых наногибридных адсорбентов?; каким образом подбирались соотношения реагентов для создания целевого адсорбента?

5) как можно объяснить увеличение объёма пор (табл.8, стр.79 диссер.) для исходного полимера при нанесении на него НЧЗ? разве НЧЗ не занимают часть объёма исходных пор, что, очевидно, должно приводить к уменьшению их объёма? о каких микропорах идёт речь? какова хроматографическая ёмкость полученных в итоге неподвижных фаз?

б) проявляют ли полученные сорбенты способность к ионному обмену?

Вместе с тем, указанные замечания и возникшие вопросы **не умаляют значимости** и, безусловно, не снижают **положительной оценки** диссертационного исследования Д.С. Просунцовой. 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 Просунцова Дарья Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

профессор кафедры аналитической и физической химии

химико-технологического факультета ФГБОУ ВО

«Самарского государственного технического университета»

Яшкин Сергей Николаевич

28 августа 2023 года

Контактные данные:

тел.: _____, e-mail: _____

Специальности, по которым официальным оппонентом

защищена диссертация:

02.00.02 – Аналитическая химия; 02.00.04 – Физическая химия

Адрес места работы:

443100, Самарская область, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244,

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

Тел.: 8(846)3322251; e-mail: physchem@samgtu.ru

Подпись сотрудника ФГБОУ ВО СамГТУ

Яшкина С.Н. удостоверяю:

Учёный секретарь ФГБОУ ВО СамГТУ

д.т.н., профессор

Ю.А. Малиновская

28 августа 2023 года