

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертацию на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук Чикуровой Натальи Юрьевны**  
**на тему: «Новые высокоэффективные неподвижные фазы с амидными**  
**группами и макромолекулами в функциональном слое для гидрофильной**  
**хроматографии»**  
**по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия»**

**Актуальность исследования.** Работа Н.Ю. Чикуровой связана с существующей необходимостью совершенствования методов хроматографического разделения и определения биологически важных соединений, включая углеводы, аминокислоты и витамины. Наиболее эффективным путем такого совершенствования является повышение селективности и эффективности разделения. С этой целью автором работы предложены новые способы получения сорбентов для относительно нового варианта высокоэффективной жидкостной хроматографии – гидрофильной хроматографии. Дополнительно, разработаны сорбенты для хиральной хроматографии с привитыми группами макроциклического антибиотика эремомицина.

Выбранная автором для синтеза сорбентов реакция Уги достаточно редко используется для получения неподвижных фаз для хроматографии, поскольку предполагает взаимодействие трех компонентов с неколичественными выходами в гомогенных условиях. Присутствие энергетически неоднородной поверхности матрицы (3-аминопропилсиликагеля и аминированого поли(стирол-дивинилбензола) и проведение гетерогенного синтеза не делают задачу получения сорбентов таким способом проще. Следует отметить, что **новизна работы** связана с не только с получением и изучением новых сорбентов и их сорбционных и

хроматографических свойств. Важным составляющей новизны является совокупность результатов по изучению отдельных элементов структуры привитого слоя, таких как карбонильные группы и фрагменты полимеров.

В этой связи следует подчеркнуть **большой объем экспериментальной работы**, в которой изучено тридцать семь сорбентов и рассмотрены закономерности удерживания более восьми групп модельных сорбатов. Результаты представлены на 96 рисунках и в 37 таблице, не считая дополнительных таблиц в приложении. Диссертационная работа изложена в девяти главах с общим объемом 189 страниц.

**Практическая значимость работы** представлена совокупностью методик по разделению широкого круга модельных соединений на различных неподвижных фазах и соответствующих рекомендаций по их использованию. Глава 9 посвящена применению разных сорбентов для решения практических задач. Однако, следует отметить, что в работе отсутствуют четко сформулированные критерии выбора сорбентов для отдельных применений.

**Достоверность полученных результатов и степень обоснованности сделанных автором выводов и рекомендаций** не подлежит сомнению, что связано с широким использованием современных методов исследования и обработки результатов. Работу отличает высокий и современный экспериментальный уровень. Интересными представляются результаты по вкладу отдельных фрагментов привитого слоя в хроматографические свойства сорбентов.

Представленная работа Н.Ю. Чикуровой прошла **отличную апробацию** в виде докладов, сделанных на различных международных и всероссийских конференциях по профилю диссертации. Основные результаты работы изложены в пяти научных статьях в международных рецензируемых журналах и индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и RSCI. Во всех статьях

Н.Ю. Чикурова является первым автором, поэтому ее большой личный вклад в публикациях не вызывает сомнений.

Тем не менее по работе имеется ряд замечаний и вопросов:

1. На стр. 22 автореферата (рис. 13) и стр. 135 диссертации (рис. 77) автор проводит сравнение эффективности 17 сорбентов с различной структурой привитого слоя. Следует отметить, что в реальности сравнивается эффективность хроматографических колонок, заполненных различными сорбентами в одинаковых условиях набивки этих колонок, при этом эти условия могут быть отнюдь не оптимальными для индивидуальных сорбентов. По этой причине сделанный вывод о «значительном увеличении эффективности» носит условный характер, поскольку оптимальные условия заполнения хроматографических колонок могут быть разными. В частности, вопросы вызывает крайне низкое значение эффективности (~27000 т.т.м. для исходного аминопропилсиликагеля с размером частиц 5 микрон), которое у промышленно выпускаемых колонок колеблется на уровне 70-80 тыс. теоретических колонок на метр.

2. Также, в данных разделах спорным является утверждение автора «что повысить эффективность в случае полимерного слоя можно за счет увеличения молекулярной массы используемого на стадии полимера», которое противоречит теоретическим представлениям о более высоком сопротивлении массообмену для полимерной структуры привитого слоя неподвижной фазы сорбатов. Понятно, что в этом случае диффузия сорбатов в более толстом полимерном слое будет ниже, а эффективность ниже.

3. Изучение хроматографических свойств аминопропилсиликагелей с различной концентрацией привитых групп. Содержание азота в образцах 3-аминопропилсиликагеля можно рассматривать как величину, пропорциональную концентрации привитых протонированных аминогрупп, и, соответственно, ионообменной емкости ( $Q$ ). Теоретически, для кислых

сорбатов (например витамины С – аскорбиновая кислота и В3 – никотиновая кислота, карбоксильные кислоты – винная, щавелевая, глутаровая) должен доминировать ионный обмен (это отмечено самим автором работы) и, соответственно, теоретически должна быть соблюдена прямо пропорциональная зависимость  $\log k$  от  $\log Q$ . Однако, для большинства перечисленных сорбатов данные зависимости нелинейны для полученных сорбентов. Хотелось бы видеть объяснение данного эффекта.

4. На рис. 79 диссертации (левый рисунок) представлена зависимость фактора удерживания винной кислоты от анионообменной селективности (параметр  $\alpha(AH)$  в тесте Танаки) для 32 синтезированных в работе сорбентов. Низкое значение коэффициента корреляции  $r = 0.110$  свидетельствует об отсутствии таковой. Данные результаты ставят вопрос о неприменимости теста Танаки  $\alpha(AH)$ , заключающегося в измерении факторов удерживания паратолуолсульфокислоты, для оценки анионообменной составляющей сорбентов. Автор правильно дает объяснение, которое заключается в дополнительном влиянии гидрофобной структуры паратолуолсульфокислоты на измерение  $\alpha(AH)$ , но продолжает повсеместно использовать данный тест по ходу работы.

5. В оформлении работы имеются недочеты. Так, на рис. 64 в диссертации (стр.118) представлена хроматограмма разделения с 10-ю хроматографическими пиками. Однако, в подписи к рисунку указано только семь наименований сорбатов.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования Чикуровой Н.Ю. 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 Чикурова Наталья Юрьевна 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