

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу

Иоутси Анны Николаевны

«РАЗДЕЛЕНИЕ полярных соединений капиллярным электрофорезом и ВЭЖХ на материалах, послойно модифицированных поликатионами и полианионами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Диссертационная работа Иоутси А. Н. посвящена синтезу и исследованию свойств новых полимерных покрытий для внутренних стенок кварцевых капилляров и хроматографических носителей, получаемых методом послойного нанесения полиэлектролитов. Получение новых стационарных фаз для хроматографических и электромиграционных методов анализа, несомненно, является актуальной задачей современной аналитической химии, учитывая все возрастающее применение этих методов в самых различных областях, как в научных исследованиях, так и в промышленности и народном хозяйстве. Формирование полиэлектролитных покрытий на поверхности традиционных носителей открывает возможности по созданию целого класса новых хроматографических сорбентов, с новыми разделяющими свойствами.

Научная новизна диссертации состоит в том, что автор впервые предложил и изучил в капиллярном электрофорезе (КЭ) новые полиэлектролитные покрытия на основе 6,10-ионена и анионных полиэлектролитов. Для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) методом послойного покрытия силикагеля автором получена серия новых сорбентов, содержащих чередующиеся слои катионных и анионных полиэлектролитов. Установлены основные закономерности разделения модельных сорбатов на синтезированных сорбентах и представлены выводы относительно закономерностей удерживания изученных полярных соединений на новых сорбентах.

Практическая значимость диссертации определяется тем, что автор разработал способ получения полиэлектролитных сорбентов для ВЭЖХ на основе методики послойного нанесения. На полученных сорбентах в ВЭЖХ и на модифицированных полиэлектролитами капиллярных кварцевых колонках в электрофоретическом анализе проведено разделение и предложены методики аналитического определения ряда биомаркеров и лекарственных препаратов.

Диссертация состоит из введения, четырех глав обзора литературы, трех глав экспериментальной части, одной главы обсуждения наблюдаемых закономерностей,

выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 202 страницах, включая 81 рисунок и 60 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 256 наименований.

Первая глава обзора литературы дает общее описание полиэлектролитов и особенностей их поведения, в частности, в сравнении с низкомолекулярными аналогами. Изложены физико-химические методы, используемые при оценке свойств полиэлектролитов, таких как величина молярной массы и электрохимического потенциала. В отдельном разделе описано получение полиэлектролитных комплексов, как в растворе, так и на поверхности разнообразных носителей. Подробно рассмотрено формирование послойных полиэлектролитных комплексов. Вторая глава обзора литературы рассматривает описанные в литературе сорбенты, полученные модификацией различных носителей полиэлектролитными комплексами. Отдельный раздел посвящен модификации сорбентов наночастицами золота и использованию модифицированных сорбентов в газовой и жидкостной хроматографии и электрофорезе. Две заключительных главы обзора литературы посвящены рассмотрению методов анализа фенолкарбоновых кислот и азотсодержащих соединений, выбранных автором в качестве модельных объектов для исследования синтезированных им сорбентов, полученных послойной модификацией носителей полиэлектролитными комплексами. В целом обзор дает правильное представление о направлении выбранного исследования, отличаясь в то же время широтой охвата представленного материала.

Экспериментальная часть представленной диссертации позволяет говорить о нетрадиционном представлении материала диссертантом. Она состоит из трех разделов, и лишь первый раздел содержит информацию, которую обычно помещают в раздел «Экспериментальная часть»: аппаратура, методики эксперимента, техника эксперимента. Этот раздел содержит подробное описание использованных реактивов, методов исследования полиэлектролитных комплексов и, что особенно важно, подробное описание методик их получения и нанесения на твердые носители. Электрофоретические, хроматографические и другие физико-химические измерения, представленные в этом разделе, проведены на современном экспериментальном уровне и полученные результаты и найденные корреляционные зависимости не вызывают сомнений.

Второй и третий разделы главы «Экспериментальная часть» посвящены электрофоретическому и хроматографическому исследованию поли-

электролитных систем и зависимости их свойств от условий получения. Второй раздел подробно рассматривает применение кварцевых капилляров с послойным полиэлектролитным покрытием при разделениях электрофоретическими методами. Здесь автор на примере выбранных модельных смесей сорбатов прослеживает влияние таких факторов как влияние модифицирования поверхности капилляра на электроосмотический поток и влияние количества модифицирующих слоёв на электрофоретические характеристики. В конце раздела автор проводит сравнение разделения азотсодержащих соединений в немодифицированном кварцевом капилляре и в капиллярах, модифицированных 6,10-ионеном и анионными полисахаридами. Заключительный вывод этого раздела — модификация кварцевых капилляров приводит к получению более воспроизводимого электрофоретического потока, позволяет повысить эффективность и разрешение системы и понизить предел обнаружения анализируемых соединений.

Третий раздел главы Экспериментальная часть посвящен синтезу и исследованию силикагелей, модифицированных полиэлектролитами, а также наночастицами золота. Всего приготовлено 6 типов сорбентов, которые испытаны при разделении ФКК и азотсодержащих органических соединений. Варьируя состав подвижной фазы (рН, тип и концентрация соли, добавка органического модификатора) автор находит наиболее оптимальные условия проведения анализа, и, одновременно, собирает материал для выявления основных закономерностей удерживания полярных соединений кислотной и основной природы на синтезированных сорбентах.

Детальному обсуждению последней проблемы посвящена заключительная глава диссертации, которая автором также отнесена к разделу «Экспериментальная часть», но фактически это классическое обсуждение результатов, полученных в предыдущих трех разделах. Полученные сорбенты относятся к смешанному типу стационарных фаз, что открывает возможности для разделения широкого круга полярных соединений. Наиболее перспективным, по мнению автора, является покрытие силикагеля полиэлектролитами 6,10-ионеном и сульфатом декстрана. Введение слоя наночастиц золота в полислоное покрытие позволяет в 2-4 раза повысить эффективность колонки, и кроме того, приготовленные сорбенты могут работать в сочетании с высокочувствительным масс-спектрометрическим детектором. Увеличение числа слоев в полислоном покрытии улучшает хроматографические параметры системы и благоприятно сказывается

на результатах разделения модельных смесей.

В целом, автором проведена большая и интересная работа, получен ряд неординарных результатов и решены важные практические и теоретические задачи по синтезу эффективных и стабильных полислоистых полиэлектролитных покрытий. В то же время, работа Иоутси А.Н., как и любое большое исследование, содержит некоторые неточности и спорные утверждения, из которых можно отметить следующие:

В Экспериментальной части (стр. 84 и 85) в Методиках 4 и 5 неправильно указана ссылка на стандартную обработку кварцевого капилляра, Она приведена в Методике 3, а не в Методике 2. Равным образом активация силикагеля приведена в Методике 7, а не в Методике 6, как указано в Методике 11 (стр. 86).

При описании осадительного титрования автор пишет, что «титровать следует до исчезновения помутнения». Однако муть образуется в начальный период титрования, и она никуда не исчезает. Как автор определял момент прекращения образования помутнения?

Формула для расчета электрофоретической подвижности μ на стр. 90 непригодна для самого маркера, т.к. для маркера всегда $\mu_{эф}=0$. Но в работе, в основном, приводится электрофоретическая скорость потока, рассчитанная как раз для маркера. Автору необходимо привести соответствующее выражение.

Что могут означать отрицательные количества HCl на кривых потенциометрического титрования? (см., например, рис. 26 и далее)

Судя по рис. 16, сульфат декстрана должен быть сильной полиосновной кислотой, а кривая титрования, приведенная на рис. 27, соответствует скорее слабой кислоте. Как можно объяснить такое расхождение?

Титрование твердых полиэлектролитов всегда проводится в присутствии солевого фона. Однако в разделе «Потенциометрическое титрование сорбентов для ВЭЖХ» (стр. 95) нет детального описания методики титрования, и не ясно был ли использован солевой фон или нет?

На стр. 121 автор пишет «Величины pK_a кислот лежат в диапазоне 2.70 - 4.77. При pH 4.20 они находятся преимущественно в нейтральной форме», что вряд ли возможно? При pH близких к pK , кислоты будут ~ наполовину диссоциированы, а нейтральными (т.е. недиссоциированными) они будут лишь в сильно кислой области pH.

В главе 6 на стр. 117 автор делает вывод о том, что созданные электрофоретические системы на основе 6,10-ионена и полисахарида СД

позволяют успешно разделять азотсодержащие фармпрепараты, что открывает перспективу для создания сорбентов с аналогичными полиэлектролитными покрытиями для ВЭЖХ. Представляется интересным сопоставить характеристики разделения исследованных соединений методами капиллярного электрофореза и хроматографии.

В качестве одного из поликатионов, при получении сорбентов для ВЭЖХ, использовали хитозан. В работе не обсуждается, чем обусловлен его выбор.

Сделанные замечания, однако, не подвергают сомнению основные выводы диссертационной работы Иоутси А. Н., которая представляет собой большое по объему и законченное по форме научное исследование, содержащее целый ряд неожиданных, но крайне интересных результатов. Основные результаты диссертации опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК. Автореферат диссертации соответствует ее содержанию.

Диссертационная работа Иоутси Анны Николаевны "Разделение полярных соединений капиллярным электрофорезом и ВЭЖХ на материалах, послыбно модифицированных поликатионами и полианионами" представляет собой самостоятельное, законченное и актуальное научное исследование. По объему выполненных исследований, актуальности, новизне, научной и практической ценности, уровню обсуждения результатов, надежности и достоверности основных выводов диссертационная работа Иоутси Анны Николаевны соответствует требованиям пункта 9 Постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия, а ее автор, А.Н. Иоутси заслуживает присуждения ей искомой степени по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Официальный оппонент:

Заведующий лабораторией хроматографии

Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН

д.х.н.

Подпись А.А. Курганова заверяю:

Ученый секретарь Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН

к.х.н.

Курганов Александр Александрович

Зав. Лабораторией хроматографии ФГБУ Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

119991 Москва Ленинский проспект, 29

Тел. 495-9554291

Эл. почта: kurganov@ips.ac.ru

А.А. Курганов

29.01.2016

И.С. Калашникова



В диссертационный совет Д 501.001.88
при Федеральном государственном бюджетном
образовательном учреждении высшего
образования «Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова»
от Курганова Александра Александровича

Настоящим даю согласие выступить официальным оппонентом на защите диссертации Иоутси Анны Николаевны на тему: «Разделение полярных соединений капиллярным электрофорезом и ВЭЖХ на материалах, послойно модифицированных поликатионами и полианионами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

О себе сообщаю следующие сведения:

1. Курганов Александр Александрович, гражданин РФ.
2. Доктор химических наук (02.00.03-Органическая химия), заведующий лабораторией хроматографии.
3. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук.
4. Адрес места работы:
119991 г. Москва, Ленинский проспект, д.19; 8-495-955-4291; kurganov@ips.ac.ru;
www.ips.ac.ru
5. Основные работы по профилю оппонируемой диссертации:

Alexander A. Kurganov, Frantisek Svec, Anastasiia Yu Kanateva. Flow induced conformational transitions of macromolecules and their effect on chromatographic separations. Polymer 2015. V. 60. P. A1-A18

А. Ю. Канатьева, А. А. Курганов, Е. Е. Якубенко. Применение двумерной газовой хроматографии – масс-спектрометрии для определения примесей биодизельного топлива в углеводородных топливах. НЕФТЕХИМИЯ, 2014, Т. 54, № 6, С. 471–477

А.А. Kurganov, А.А. Korolev, V.E. Shiryayeva, T.P. Popova, A.Yu. Kanateva. Kinetic efficiency of polar monolithic capillary columns in high-pressure gas chromatography. Journal of Chromatography A, 2013. V. 1315. P. 162–166

Доктор химических наук
02.00.03 – Элементоорганическая химия,

Курганов А.А.

Подпись Курганова А.А. заверяю
Ученый секретарь ФГБУН ИНХС РАН
Канд. Хим. Наук



Калашникова И.С.

Курганов Александр Александрович
Зав. Лабораторией хроматографии ФГБУН Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва Ленинский проспект, 29 Тел. 495-9554291 Эл. Почта: kurganov@ips.ac.ru