

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН»

чл.-корр. РАН, д.х.н.

А.К. Буряк

23 декабря 2020 г.

ОТЗЫВ

Ведущей организации ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН» на диссертационную работу СОТНИКОВОЙ ЮЛИИ СЕРГЕЕВНЫ «**Приготовление и исследование хроматографических свойств монолитных колонок для ВЭЖХ с новыми неподвижными фазами на основе гетероциклических азотсодержащих соединений**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Диссертационная работа Сотниковой Юлии Сергеевны представляет собой исследование в области аналитической химии, посвященное приготовлению и изучению новых неподвижных фаз для высокоэффективной жидкостной хроматографии. Совокупность полученных автором результатов является существенным вкладом в развитие области знаний о монолитных материалах для хроматографии. Монолитные колонки для высокоэффективной жидкостной хроматографии позволяют преодолеть некоторые ограничения, которые характерны для современных насадочных колонок. К таким ограничениям относятся: отсутствие фиксации частиц сорбента, что приводит к перераспределению частиц внутри колонки, низкая гидродинамическая проницаемость и наличие нежелательных тепловых градиентов, возникающих из-за трения частиц друг об друга. Интерес к органическим монолитам связан с тем, что в силу специфики синтеза можно менять множество условий реакции и получать монолиты со значительно различающимися свойствами. Это касается как химической функциональности, так и текстурных параметров. Это позволяет создавать колонки под решение определенных задач разделения. Однако стоит отметить, что и эти материалы не лишены недостатков, которые не позволяют им приобрести широкое распространение. Так, например, большинство известных монолитных колонок имеют малый диаметр (капиллярные колонки). Приготовить такого формата колонки значительно проще, но их загрузочная емкость крайне мала, из-за чего они не подходят для определения примесей. Другая проблема – отсутствие унифицированной методики синтеза, по которой можно приготовить монолиты с разной селективностью за счет использования различных функциональных мономеров. В связи с

этим, данная диссертационная работа представляется актуальным исследованием, направленным на решение описанных проблем монолитных колонок.

Научная новизна диссертационной работы Сотниковой Юлии Сергеевны заключается в приготовлении новых неподвижных фаз для ВЭЖХ на основе стирола, дивинилбензола и гетероциклического азотсодержащего мономера, в качестве которого выступали: 1-винилимидазол, 4-винилпиридин, 1-винил-2-пирролидон, 1-винил-1,2,4-триазол. Всего в рамках работы было приготовлено 28 типов монолитных колонок. Исследован химический состав приготовленных сорбентов. Изучены хроматографические свойства синтезированных колонок: эффективность, селективность, загрузочная емкость, а также их гидродинамические характеристики. Изучена пористая структура приготовленных монолитных сорбентов. Впервые описан способ *in situ* изменения селективности монолитной хроматографической колонки с органическим сорбентом на основе стирола, дивинилбензола и 4-винилбензилхлорида, содержащим реакционноспособные хлорметильные группы. Для придания сорбенту новых свойств, проводили его модифицирование в колонке производными имидазола и пиридина (1-метилимидазолом, 2-метилимидазолом, 2-метилпиридином и 4-метилпиридином). Обработка данными реагентами приводит к образованию ионных пар на поверхности сорбента, состоящих из катиона имидазолия или пиридиния и аниона хлора. Исследованы хроматографические свойства приготовленных колонок.

Диссертация изложена на 156 страницах, содержит 74 рисунка и 10 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка литературы (367 наименований).

Во введении описывается актуальность выбранного направления, формулируются цель и задачи работы, показывается научная новизна, практическая значимость и изложены положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой довольно обширный литературный обзор. Сотникова Юлия Сергеевна подробно изучила описанные в литературе свойства насадочных и монолитных колонок, провела их сравнение. Далее классифицированы монолитные колонки по геометрической форме, химической природе матрицы и химической функциональности. Данная классификация позволяет представить современное состояние исследований в области монолитных хроматографических колонок. Следующая часть обзора посвящена способам приготовления монолитов: различные виды полимеризации, влияние условий проведения реакций. Описаны возможности функционализации монолитных сорбентов. В заключении литературного обзора поясняются поставленные задачи диссертационной работы и объекты исследования.

Вторая глава представляет собой описание методики получения монолитных органических колонок на основе сополимера стирола, дивинилбензола и функциональных мономеров (1-винилимидазол, 4-винилпиридин, 1-винил-2-пирролидон, 1-винил-1,2,4-триазол, 4-винилбензилхлорид) внутри стеклянной трубки с внутренним диаметром 2 мм методом свободнорадикальной термически иницируемой полимеризации. Описан состав полимеризационных смесей, в которых варьировали содержание функционального мономера, а на примере колонок с 1-винил-2-пирролидоном варьировали содержание дивинилбензола и природу порообразующего растворителя. Изложена методика функционализации монолитных колонок на основе 4-винилбензилхлорида модифицирующими реагентами (производными пиридина и имидазола). Приводится описание применяемых методов физико-химической характеристики: метод сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературная адсорбция азота, анализ элементного CHN-состава, хроматографические методы исследования.

Третья глава посвящена описанию и обсуждению полученных результатов, разделенных на 5 основных разделов, представляющих собой логическую систематическую цепочку исследований. В первом разделе автор обосновывает выбор основных объектов исследования, поскольку не все приготовленные колонки имеют эффективность, удовлетворительную для проведения дальнейших исследований. Проведена оценка воспроизводимости методики приготовления колонок. Далее следует раздел, посвященный исследованию текстурных характеристик приготовленных монолитов методами сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота. Описание каждого приготовленного вида колонок по типу функционального мономера представлено в отдельном подразделе. Автор провел дополнительное исследование влияния природы порообразующего растворителя и количества сшивающего агента в исходной полимеризационной смеси на свойства монолитов и показал, что, варьируя эти параметры, можно получать монолитные материалы с различной текстурой: микро-, мезо-, макропористые, с удельной площадью поверхности от $2 \text{ м}^2/\text{г}$ до $500 \text{ м}^2/\text{г}$. В данном разделе представлено достаточное количество микрофотографий и таблиц, позволяющих удобно и информативно сравнить характеристики полученных монолитов. В следующем разделе описано исследование хроматографических свойств приготовленных колонок. Проведено большое количество экспериментов для того, чтобы в полной мере оценить гидродинамическую проницаемость колонок, механическую стабильность, эффективность, селективность и загрузочную емкость колонок. Представлено сравнение приготовленных колонок с коммерческими насадочными колонками аналогичных геометрических параметров. Установлено, что коэффициенты проницаемости монолитных колонок на

порядок выше, чем для насадочных. Благодаря этому возникает возможность увеличивать скорость потока подвижной фазы и, тем самым, уменьшать время анализа. Исследование зависимости логарифма фактора удерживания от состава подвижной фазы показало, что колонки способны работать по смешанному механизму удерживания, то есть в зависимости от доли воды в подвижной фазе на них реализуется гидрофильный или обращенно-фазовый механизм. Селективность колонок была оценена с помощью модели линейных отношений энергий сольватации. Автор установил корреляции между природой функционального мономера и преимущественными типами межмолекулярных взаимодействий, за счет которых происходит удерживание веществ на приготовленных колонках. Раздел, посвященный модифицированию монолитных колонок, позволяет оценить область развития монолитных органических монолитов. Автор показал, что, имея в наличии одинаковые колонки, содержащие реакционноспособные группы на поверхности сорбента, можно провести простую процедуру модифицирования, благодаря которой колонка приобретет совершенно иную селективность. В последнем разделе представлено достаточное количество примеров разделений как тестовых модельных смесей, так и реальных объектов на приготовленных колонках.

В заключении приведены основные результаты и выводы, в которых представлены основные закономерности, выявленные в ходе выполнения данной диссертационной работы.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением комплекса современных физико-химических методов исследования, многократным повторением экспериментов, тщательным анализом используемых методик и совпадением основных полученных результатов с данными других исследователей.

Диссертация является законченной научно-исследовательской работой, по результатам которой опубликовано 8 статей, из которых 7 входят в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендуемых ВАК РФ. 6 публикаций из 8 входят в международные базы научного цитирования Web of Science и Scopus. Опубликовано 12 тезисов докладов на международных и российских конференциях. **Автореферат и опубликованные работы правильно и полно отражают содержание диссертации.**

При прочтении диссертации возникли следующие вопросы:

1. В работе описано исследование пористой структуры методом низкотемпературной адсорбции азота. Почему автор не пытался определить параметры макротекстуры методом ртутной порометрии?
2. Почему все исследования проводили на хроматографе Милихром А-02? Можно ли приготовленные колонки устанавливать на другие хроматографы?

3. В работе не сказано, при каком максимальном рабочем давлении функционируют монолитные колонки.
4. Чем обусловлен выбор нитропропана в качестве тестового соединения для исследования загрузочной емкости? Почему при исследовании загрузочной емкости модифицированных колонок использовался фенол?

Вопросы носят частный характер и не влияют на общее положительное впечатление от данной диссертационной работы. В целом можно заключить, что диссертация Ю.С. Сотниковой является законченным исследованием, выполненным в области аналитической химии, что выражается соответствием пункту 2 «Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.)», пункту 10 «Анализ органических веществ и материалов», пункту 15 «Анализ лекарственных препаратов», пункту 13 «Анализ пищевых продуктов» паспорта специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Диссертация полностью соответствует всем требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 года, а ее автор **Сотникова Юлия Сергеевна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Отзыв заслушан и одобрен на секции "Поверхностные явления в коллоидно-дисперсных системах, физико-химическая механика и адсорбционные процессы" в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), протокол № 23/12/2020 от 23 декабря 2020 г.

Председатель секции,
Академик РАН

Л.Б. Бойнович

Ученый
секретарь секции

О.А. Котова

Отзыв подготовил к.х.н. Пыцкий Иван Сергеевич

Почтовый адрес: Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, Россия, 119071

Телефон: 8 903 252 76 50. Электронная почта: ivanpic4586@gmail.com

Я согласен на обработку персональных данных.

23.12.2020

Пыцкий И.С.

Подписи Л.Б. Бойнович, О.А. Котовой, И.С. Пыцкого
завершено

НАЧАЛЬНИК
ОТДЕЛА КАДРОВ
МЕДВЕДЕВА Е.С.