

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Зайцевой Елены Александровны «Метод описания селективности жидких неподвижных фаз в аналитической хроматографии полярных органических соединений и их изомеров», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.02 (1.4.2 в новой редакции) – Аналитическая химия и 02.00.04 (1.4.4 в новой редакции) – Физическая химия

Диссертационная работа Е.А. Зайцевой посвящена разработке нового метода классификации неподвижных фаз в газо-жидкостной хроматографии и его применения для повышения селективности разделения полярных органических веществ. В этой связи тема, рассмотренная в работе *актуальна*.

Цели и задачи, поставленные в диссертационной работе, относятся к областям аналитической и физической химии, в достаточной мере весомы и отвечают уровню кандидатской диссертации. *Новизна* исследования связана с развитием модели межмолекулярных взаимодействий и разработкой теоретического метода классификации хроматографических жидких неподвижных фаз, в современной литературе подобные модели не описаны. Разработаны способы решения прямой и обратной задач моделирования межмолекулярных взаимодействий в газовой хроматографии, которые позволяют рассчитывать характеристики неподвижных фаз из их структурных формул и данных по хроматографическому удерживанию, соответственно. Представлен графический способ классификации хроматографических фаз в виде диаграммы в координатах полярность-гидрофильность – карты селективности. Практическая ценность работы заключается в способе классификации неподвижных фаз с помощью карты селективности; разработанный метод позволяет осуществлять обоснованный выбор селективных неподвижных фаз для разделения веществ с заданными свойствами. Автором в сотрудничестве с д.ф.-м.н. А.Г. Прудковским создана компьютерная программа STARHMAP для расчета характеристик неподвижных фаз из экспериментальных данных. Определены количественные критерии выбора неподвижных фаз по строению и массе

макромолекул для газохроматографического разделения геометрических изомеров метиловых эфиров жирных кислот.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (методы расчета объемной структуры, дипольного момента, обобщенного заряда молекул и радиуса экранирования) (глава 2), описания используемой модели межмолекулярных взаимодействий разработанного на ее основе метода трехпараметрической характеристики селективности газохроматографических жидких неподвижных фаз (главы 3 и 4), главы посвященной подтверждению внутренней непротиворечивости модели межмолекулярных взаимодействий и преимущественности разработанного метода трехпараметрической характеристики (глава 5), решения аналитических задач выбора селективной неподвижной фазы (глава 6), выводов, списка литературы. Диссертация изложена на 123 страницах машинописного текста, содержит 12 таблиц, 28 рисунков, список использованных источников из 142 наименований.

Глава 1 диссертации содержит литературный обзор, посвященный анализу литературных данных по теме исследования: первая часть посвящена методам классификации неподвижных фаз, вторая часть – методам описания межмолекулярных взаимодействий. Приведены основные недостатки традиционных методов классификации неподвижных фаз и недостатки существующих методов расчета энергии межмолекулярных взаимодействий. Рассмотрены возможности теории обобщенных зарядов в описании межмолекулярных взаимодействий.

Глава 2 включает в себя перечень инструментов и методов, которые были использованы для расчетов. Были использованы следующие компьютерные программы: Chem3D (CambridgeSoft) для построения пространственной структуры молекулы и расчет дипольного момента молекул, GEOMOL и T-HENRY для расчета обобщенного заряда, INKOVERTI для расчета индексов Ковача из времен удерживания в экспериментах с программируемой температурой, STAPHMAP для решения

обратной задачи метода ТПХ (все программы созданы в лаб. сорбционных методов ГЕОХИ РАН).

В главе 3 представлена модель межмолекулярных взаимодействий, основанная на выражении общего вида для полной энергии сорбции молекулы на НФ, которое включает в себя три независимых вклада – энергии неполярных, полярных взаимодействий и энергии водородной связи с вероятностью ее образования.

В главе 4 описан метод трехпараметрической характеристики селективности хроматографических НФ, рассмотрены прямая и обратная задачи моделирования ГХ.

Глава 5 посвящена подтверждению внутренней непротиворечивости применяемой модели ММВ и согласованности основанного на ней метода с традиционным методом классификации неподвижных фаз Роршнайдера.

В 6 главе приведены решения аналитических задач по выбору с помощью карты селективности наиболее селективной неподвижной фазы для разделения близких по свойствам веществ.

По логике представления материала и по объему проведенных исследований работа в целом является достаточно обоснованным, завершенным трудом и соответствует уровню, предъявляемому к кандидатским диссертациям.

К достоинствам диссертационной работы и ее автора следует, прежде всего, отнести развитие модели межмолекулярных взаимодействий, разработку метода трехпараметрической характеристики и решение задач разделения изомеров полярных веществ. В частности решенная задача выбора селективной неподвижной фазы для разделения геометрических изомеров жирных кислот является крайне сложной и актуальной.

В этой связи отметим очевидную научную новизну и высокий теоретический уровень работы.

Работа проводилась в рамках прямой и обратной задач моделирования, суть которых — определение параметров неподвижных фаз априори и из данных по хроматографическому удерживанию.

Анализ исследования, представленного Е.А. Зайцевой, показывает, что в его результате автором получен ряд новых ценных научных и практических результатов.

Тем не менее, по работе имеется ряд следующих *вопросов и замечаний*:

1. Автор справедливо критикует метод Роршнайдера, отмечая необоснованность приписывания каждому эталону единственного, характерного для данного этанола вида межмолекулярного взаимодействия. В тоже время автор использует константы Роршнайдера для доказательства правильности своего метода расчета характеристик неподвижных фаз.
2. Автор утверждает (стр. 73), что индекс Ковача не содержит информации о неполярном взаимодействии. Это утверждение небесспорно.
3. На стр. 81-82 описано разделение карты селективности (рис. 18) на 9 областей, соответствующих уровням малой, средней и сильной полярности и гидрофильности. Однако автор не объясняет по какому принципу были выбраны шаги по шкале по оси полярности и гидрофильности, тем более, что по оси гидрофильности величина шагов различатся.
4. В представленной работе автор не рассматривает взаимодействия сорбат-сорбат не вводя соответствующих допущений и объяснений.
5. В газожидкостной хроматографии общепризнанным считается абсорбционный механизм. Возможно ли в рамках этого механизма объяснить рассматриваемого автором разделение цис- и транизомеров метиловых эфиров жирных кислот.

Сделанные замечания не ставят под сомнение достоверность представленных в работе результатов и корректность сделанных выводов и не повлияли на общую положительную оценку диссертационного исследования.

Диссертация Е.А. Зайцевой выполнена на хорошем научном уровне. Основные результаты диссертации опубликованы в рецензируемых журналах. Автореферат полно и верно отражает содержание работы.

Диссертационная работа Зайцевой Елены Александровны «Метод описания селективности жидких неподвижных фаз в аналитической хроматографии полярных органических соединений и их изомеров» является полноценным и законченным диссертационным исследованием, выполнена на высоком научном уровне и представляет собой весомый вклад в развитие аналитической химии и физической химии сорбционных процессов.

По своей научной новизне, практической значимости, объему полученных результатов, степени обоснованности научных положений и выводов диссертация Зайцевой Елены Александровны отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335), предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, а ее автор, Зайцева Елена Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия и 02.00.04 – Физическая химия

5 августа 2021 года

Официальный оппонент

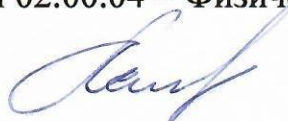
Профессор кафедры физической химии

Химического факультета

МГУ имени М.В. Ломоносова,

д.х.н. по специальности 02.00.04 – Физическая химия

профессор



Ланин Сергей Николаевич

Контактные данные:

119991 Москва, ГСП-1,
Ленинские горы, д. 1, стр. 3,

Химический факультет

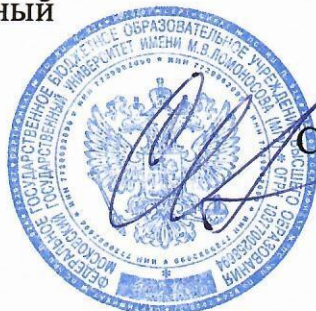
Телефон: +7(495) 939 1926

Адрес электронной почты:

SNLanin@phys.chem.msu.ru

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»
(химический факультет МГУ)

Подпись официального оппонента,
доктора химических наук,
профессора С.Н. Ланина заверяю
Декан Химического факультета
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»,
чл.-корр. РАН, профессор



С.Н. Калмыков