

Соискатель: **ЗАЙЦЕВА ЕЛЕНА АЛЕКСАНДРОВНА**

Тема диссертационной работы: **«МЕТОД ОПИСАНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ ЖИДКИХ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ИЗОМЕРОВ»**

Шифр и наименование научной специальности и отрасли науки, по которым выполнена диссертация:

02.00.02 (1.4.2) – АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ; ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ











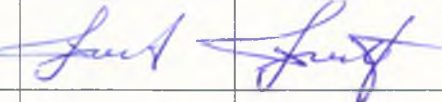
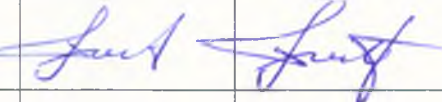






02.00.04 (1.4.4) – ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ; ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

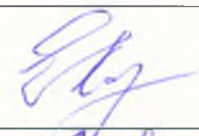



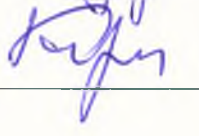
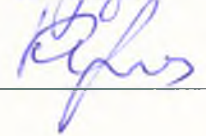


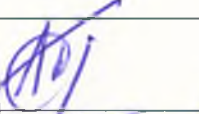
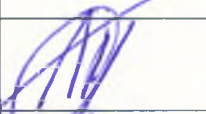


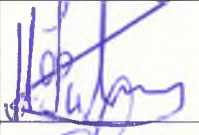

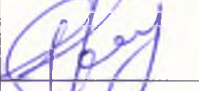

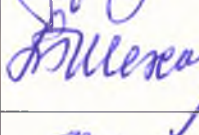
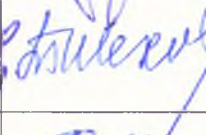




На заседании **16 СЕНТЯБРЯ 2021 ГОДА** ДИССЕРТАЦИОННЫЙ СОВЕТ Д 002.109.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук **ПРИНЯЛ РЕШЕНИЕ ПРИСУДИТЬ ЗАЙЦЕВОЙ ЕЛЕНЕ АЛЕКСАНДРОВНЕ** УЧЕНУЮ СТЕПЕНЬ **КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК** ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ **АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ** за разработку нового теоретически обоснованного метода классификации неподвижных фаз для газохроматографического анализа органических соединений с близкими свойствами.




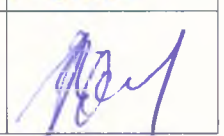
При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве участвовавших в заседании 22 человек, из них 13 докторов наук по специальности 02.00.02 (1.4.2) – аналитическая химия, в том числе 5 докторов, обеспечивающих химические науки, и 3 доктора наук по специальности 02.00.04 (1.4.4) – физическая химия (химические науки), из 32 человек, входящих в состав совета на указанную защиту (29 – утвержденный состав, 3 – введенных в состав), проголосовали за – 22, против – 0, недействительных бюллетеней – 0. (Протокол № 10 от 16.09.2021).

ЯВОЧНЫЙ ЛИСТ

членов диссертационного совета 24.1.195.01 (Д 002.109.01) к заседанию совета
16 сентября 2021 г по защите диссертации **Зайцевой Елены Александровны** по
специальностям **02.00.02** (1.4.2) – аналитическая химия и **02.00.04** (1.4.4) – физическая
химия; протокол № 10

| | Фамилия И. О. | Ученая степень, шифр специальности и отрасль науки в совете | Явка на заседание (подпись) | Получение бюллетеня (подпись) |
|----|--|---|---|---|
| 1 | Мясоедов Борис Федорович (председатель совета) | Доктор химических наук, академик РАН, профессор 02.00.14 (химические науки) |  |  |
| 2 | Колотов Владимир Пантелеймонович (зам. председателя) | Доктор химических наук, член-корреспондент РАН, 02.00.14 (химические науки) |  |  |
| 3 | Спиваков Борис Яковлевич (зам. председателя) | Доктор химических наук, член-корреспондент РАН, 02.00.14 (химические науки) |  |  |
| 4 | Захарченко Елена Александровна (ученый секретарь) | Кандидат химических наук, 02.00.14 (химические науки) |  |  |
| 5 | Баранов Виктор Иванович | Доктор физ.-мат. наук, профессор, 02.00.02 (физ.-мат. науки) |  |  |
| 6 | Большов Михаил Александрович | Доктор физ.-мат. наук, профессор, 02.00.02 (физ.-мат. науки) | | |
| 7 | Гречников Александр Анатольевич | Доктор химических наук, , 02.00.02 (технические науки) |  |  |
| 8 | Грибов Лев Александрович | Доктор физ.-мат. наук, член- корреспондент РАН, 02.00.02 (физ.-мат.науки) | | |
| 9 | Дементьев Василий Александрович | Доктор физ.-мат. наук, профессор, 02.00.02 (физ.- мат.науки) |  |  |
| 10 | Долгоносов Анатолий Михайлович | Доктор химических наук, профессор, 02.00.02 (физ.-мат. науки) |  |  |
| 11 | Ермаков Вадим Викторович | Доктор биологических наук, профессор, 02.00.02 (химические науки) | | |
| 12 | Зуев Борис Константинович | Доктор технических наук, профессор, 02.00.02 (технические науки) |  |  |

| | | | | |
|----|--------------------------------|--|---|---|
| 13 | Ищенко Анатолий Александрович | Доктор химических наук, профессор, 02.00.02 (технические науки) | | |
| 14 | Калмыков Степан Николаевич | Доктор химических наук, член-корреспондент РАН, 02.00.14 (химические науки) | | |
| 15 | Карпов Юрий Александрович | Доктор химических наук, академик РАН, 02.00.02 (технические науки) | | |
| 16 | Коробова Елена Михайловна | Доктор геолого-минералогических наук, 02.00.14 (химические науки) |  |  |
| 17 | Кубракова Ирина Витальевна | Доктор химических наук, 02.00.02 (химические науки) |  |  |
| 18 | Куляко Юрий Михайлович | Доктор химических наук, 02.00.14 (химические науки) |  |  |
| 19 | Марютина Татьяна Анатольевна | Доктор химических наук, 02.00.02 (технические науки) | | |
| 20 | Моисеенко Татьяна Ивановна | Доктор биологических наук, член-корреспондент РАН, 02.00.02 (химические науки) | | |
| 21 | Новиков Александр Павлович | Доктор химических наук, 02.00.14 (химические науки) | | |
| 22 | Ревельский Александр Игоревич | Доктор химических наук, 02.00.02 (химические науки) |  |  |
| 23 | Севастьянов Вячеслав Сергеевич | Доктор технических наук, 02.00.02 (технические науки) | | |
| 24 | Тимербаев Андрей Роландович | Доктор химических наук, 02.00.02 (химические науки) |  |  |
| 25 | Федотов Петр Сергеевич | Доктор химических наук, 02.00.02 (химические науки) |  |  |
| 26 | Филиппов Михаил Николаевич | Доктор физ.-мат. наук, профессор, 02.00.02 (физ.-мат. науки) |  |  |
| 27 | Хамизов Руслан Хажсетович | Доктор химических наук, 02.00.02 (физ.-мат. науки) |  |  |
| 28 | Шеховцова Татьяна Николаевна | Доктор химических наук, профессор, 02.00.02 (химические науки) |  |  |
| 29 | Шкинев Валерий Михайлович | Доктор химических наук, 02.00.02 (технические науки) |  |  |
| 30 | Каргов Сергей Игоревич | Доктор химических наук, профессор, 02.00.04 (химические науки) |  |  |

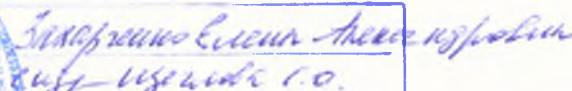
| | | | | |
|----|-------------------------------|--|---|---|
| 31 | Иванов Владимир Александрович | Доктор химических наук, 02.00.04 (химические науки) |  |  |
| 32 | Хохлов Владимир Юрьевич | Доктор химических наук, профессор, 02.00.04 (химические науки) |  |  |

Ученый секретарь
диссертационного совета,
канд. хим. наук



Захарченко Елена Александровна




 Захарченко Елена Александровна
 канд. хим. наук
 зам. зав. кафедрой ГЕОХИ РАН

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.195.01,

созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 16.09.2021 № 10

О присуждении **Зайцевой Елене Александровне**, гражданке России, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация **«Метод описания селективности жидких неподвижных фаз в аналитической хроматографии полярных органических соединений и их изомеров»** по специальностям **02.00.02 (1.4.2)** – аналитическая химия, **02.00.04 (1.4.4)** – физическая химия принята к защите 27 мая 2021 года (протокол заседания N 7) диссертационным советом **24.1.195.01**, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), 119991, ГСП-1, Москва, ул. Косыгина, 19. Приказ о создании совета № 75/нк от 15.02.2013.

Соискатель **Зайцева Елена Александровна**, 1992 года рождения, в 2014 году окончила бакалавриат, а в 2016 году – магистратуру Государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Московской области «Университет «Дубна» (Государственного университета «Дубна»). В 2020 году окончила аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН). Работает научным сотрудником в лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор **Долгонос Анатолій Михайлович**, ГЕОХИ РАН, лаборатория сорбционных методов, ведущий научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Рудаков Олег Борисович, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Воронежский государственный технический университет" (ВГТУ), кафедра химии и химической технологии материалов.

Ланин Сергей Николаевич, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра физической химии.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН) в своем положительном отзыве, подписанном Пыцким Иваном Сергеевичем, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником Лаборатории физико-химических основ хроматографии, и утвержденным директором ИФХЭ РАН, доктором химических наук, профессором, чл.-корр. РАН Буряком Алексеем Константиновичем, указала, что **актуальность** диссертационной работы обусловлена тем, что повышение селективности хроматографического разделения при анализе смесей изомеров полярных веществ является важнейшей задачей аналитической хроматографии. Применение глубокого теоретического описания межмолекулярных взаимодействий позволило разработать для решения этой задачи эффективный метод трехпараметрической характеристики неподвижных фаз, обеспечивающий возможность выбора условий газохроматографического разделения на основе расчетных данных, без проведения большого количества экспериментов. Принципиальная **научная новизна** работы заключается в развитии теоретической модели межмолекулярных взаимодействий, разработке метода трехпараметрической характеристики неподвижных фаз в газо-жидкостной хроматографии и решении сложных задач газохроматографического разделения изомеров полярных веществ. В модель межмолекулярных взаимодействий впервые в явном виде включены структурные параметры, отвечающие за способность образования водородной связи. Разработанный теоретический метод классификации неподвижных фаз, в целом, не противоречит традиционным методам, но качественно отличается от них смыслом, обоснованностью, точностью интерпретаций и характеристик. В диссертации сформулированы прямая и обратная задачи моделирования межмолекулярных взаимодействий. Впервые рассмотрены примеры решения прямой задачи, суть которой - априорный расчет характеристик неподвижных фаз по молекулярной структуре. **Практическая значимость** работы связана с созданием компьютерной программы для расчета характеристик селективности неподвижных фаз по методу обратной задачи, удобной при работе с многочисленными экспериментальными данными.

Соискатель имеет **20** опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано **20** работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано **8** статей (**5** - в журнале, индексируемом в международных базах данных; **3** - в научных журналах, входящих в Перечень ВАК). Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Модель межмолекулярного взаимодействия с образованием водородной связи и ее применение для характеристики селективности хроматографических фаз на примере полиэтиленгликолей / Долгоносков А.М., **Зайцева Е.А.** // Журнал структурной химии. 2020. Т. 61. №8. с.1300-1311.

2. Факторы, определяющие селективность неподвижных фаз к геометрическим изомерам жирных кислот в анализе методом ГЖХ / Долгоносков А.М., **Зайцева Е.А.** // Журнал аналитической химии. 2020. Т. 75. №12. С. 1119-1128.

3. Математическое моделирование аналитической хроматографии: задачи и

решения / А.М. Долгоносов, А.Г. Прудковский, **Е.А. Зайцева**, Н.К. Колотилина, А.А. Долгоносов // Журнал аналитической химии. 2021. в печати

4. Характеристика полярности неподвижной фазы в газовой хроматографии на основе теоретического описания межмолекулярных взаимодействий. I. Случай отсутствия водородных связей / Долгоносов А.М., **Зайцева Е.А.** // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 4. с. 578-590.

5. Характеристика полярности неподвижной фазы в газовой хроматографии на основе теоретического описания межмолекулярных взаимодействий. II. Случай водородных связей / Долгоносов А.М., **Зайцева Е.А.** // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15, № 3. с. 321-332.

6. Теоретическая оценка характеристик селективности газохроматографических неподвижных фаз / **Зайцева Е.А.**, Долгоносов А.М. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18, № 5. с. 676-689.

7. Трехпараметрическая модель межмолекулярных взаимодействий как основа для классификации и выбора неподвижных фаз для газовой хроматографии / **Зайцева Е.А.**, Долгоносов А.М. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19, № 5. с. 525-541с.

8. Обзор методов классификации неподвижных фаз в газовой хроматографии / **Зайцева Е.А.** // Сорбционные и хроматографические процессы. 20. № 2. 2020. с. 175-196.

9. Достаточно ли определения полярности для характеристики неподвижных фаз? / **Зайцева Е.А.**, Долгоносов А.М. // Вестник Государственного университета «Дубна». 2015. №1. с. 36-41.

В работах представлена модель межмолекулярных взаимодействий в газохроматографической системе и разработанный на ее основе метод трехпараметрической характеристики хроматографических жидких неподвижных фаз, подтверждена внутренняя непротиворечивость исходной модели межмолекулярных взаимодействий, даны решения прямой и обратной задач моделирования, даны решения сложных задач аналитической химии по разделению структурных изомеров сложных эфиров и геометрических изомеров метиловых эфиров жирных кислот. Все опубликованные работы Зайцевой Е.А. соответствуют теме диссертационной работы. Недостоверные сведения об опубликованных соискателем учёной степени работах в диссертации отсутствуют. Требования к публикациям (пп. 13 и 14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в редакции от 20.03.2021) выполнены полностью. Наиболее значимые научные работы по теме диссертации, в том числе по специальности 02.00.02 (1.4.2) – аналитическая химия и 02.00.04 (1.4.4) – физическая химия, входят в российские и международные базы данных, а также в перечень изданий ВАК при Минобрнауки России.

На диссертацию и автореферат поступило 7 отзывов. Все отзывы положительные. Положительных отзывов без замечаний - 2. Отзывы поступили от:

Качина Сергея Васильевича, доктора химических наук, профессора, профессора кафедры органической и аналитической химии ИЦМиМ ФГАОУ ВО

«Сибирский федеральный университет».

Курганова Александра Александровича, доктора химических наук, главного научного сотрудника лаборатории спектральных и хроматографических исследований Института нефтехимического анализа им. А.В. Топчиева РАН, и **Канатьевой Анастасии Юрьевны**, кандидата химических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории спектральных и хроматографических исследований Института нефтехимического анализа им. А.В. Топчиева РАН.

Положительных отзывов с вопросами и замечаниями – 5. Отзывы поступили от:

Грибовой Елены Дмитриевны, кандидата химических наук, доцента, доцента кафедры «Химии, новых технологий и материалов», Государственный университет «Дубна».

- Проводилось ли обоснование выбора компьютерных программ для расчета физико-химических свойств молекул аналита и оценка погрешности расчета для сложных молекул? Для некоторых классов соединений компьютерная программа Chem3D рассчитывает с достаточно большой погрешностью даже температуру кипения.

- Насколько корректно использование терминов адсорбат и адсорбция при рассмотрении механизма сорбции на жидких НФ, особенно при рассмотрении механизма В-сорбции?

Гладышева Павла Павловича, доктора химических наук, профессора, профессора кафедры «Химии, новых технологий и материалов», Государственный университет «Дубна».

- ... для аналитов используется только термин адсорбат, тем самым утверждается, что в газо-жидкостных хроматографических системах имеет место только поверхностная сорбция в жидкой фазе. Так ли это? Не лучше ли было использовать более общий термин «сорбат»?

- В работе необходимо было четко дать различие понятий селективность хроматографической системы в целом (которую в общем случае определяют как свойства неподвижной фазы, так и свойства подвижной фазы) и селективность неподвижной фазы.

- Используя в названии работы термин «селективность неподвижных фаз» в качестве основного предмета исследования, автор в реферате не дает определение этого термина и количественной связи селективности с другими характеристиками хроматографического процесса, используемыми большинством хроматографистов. Автор в реферате, оперируя в основном понятием энергии взаимодействия адсорбатов с неподвижной фазой и выстроив стройную теорию ее количественного расчета, не замыкает ее расчетом селективности разделения, под которой обычно понимается мера способности хроматографической системы различать аналиты пробы ... Предложенное автором строгое описание сорбции аналитов требует выполнения достаточно громоздких вычислений непривычных для большинства хроматографистов-практиков. Поэтому этот практически важный результат «тонет» в многочисленных промежуточных расчетах.

Бутырской Елены Васильевны, доктора химических наук, профессора, профессора кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет».

- На стр.8 величина r определяется как межмолекулярное расстояние, что недостаточно конкретно. Это расстояние между центрами диполей или расстояние между центрами масс репрезентативных фрагментов сорбента и сорбата в Теории обобщенных зарядов? Насколько точно это расстояние может быть определено в рамках предлагаемой теории, ведь в формулу энергии (3) и (4) входит r^{-6} (r^{-12}) и незначительные колебания этой величины существенно влияют на величину энергии.

- Необходимо пояснить, всегда ли можно выделить характерный фрагмент полимерной неподвижной фазы для определения ее дипольного момента? В формулу (8), стр.9, входит μ_{sp}^2 , однако дипольный момент - векторная величина и дипольный момент, клубка из фрагментов может существенно отличаться от такового для одного фрагмента вследствие сложения векторных величин.

- В автореферате имеются незначительные опечатки: на рис.1 (стр.7) не указаны оси координат, а нижний график назван гистограммой. Структурная формула полиэтиленгликоля не $\text{OH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\text{H}$ - OH (стр. 9), а $\text{OH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\text{H}$.

Нестеренко Павла Николаевича, доктора химических наук, профессора, ведущего научного сотрудника кафедры физической химии, Химический факультет, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

- До настоящего времени в научной литературе нет устоявшегося однозначного определения полярности неподвижной фазы для газо-жидкостной хроматографии. Нередко, полярность неподвижной фазы путают с селективностью (например, полярность по МакРейнольдсу и селективность по МакРейнольдсу). Соответственно, хотелось бы видеть в работе авторское видение и определение селективности неподвижной фазы и обоснование правильности использования формулы 8 в качестве базовой для оценки полярности.

- Возникают вопросы по использованию карт селективности, которые автором выражаются как зависимость полярности от гидрофильности. Известно, что, так называется термодинамическая шкала полярности Новака, основана на измерении ΔG_{CH_2} отдельной метиленовой группы или инкрементов метиленовой группы $\alpha(\text{CH}_2)$ в удерживание гомологов линейных алканов, что отражает измерение гидрофобности в её общепринятом виде как коэффициента распределения веществ в системе 2-октанол/вода. Согласно Новаку, а также многочисленным работам отечественной хроматографической школы профессора Р.В. Головни, полярность неподвижной фазы для газо-жидкостной хроматографии обратно пропорциональна ΔG_{CH_2} и наоборот. Соответственно, величина гидрофильности должна быть пропорциональна полярности неподвижной фазы. В этом случае непонятно, насколько информативной может быть зависимость между двумя связанными между собой величинами в предлагаемой карте селективности.

Венецианова Евгения Викторовича, доктора физико-математических наук, профессора, заведующего лабораторией охраны вод ФГБУН Института водных проблем РАН.

- Единственным замечанием по автореферату является недостаточное внимание к оценке погрешности теоретических расчетов по сравнению с экспериментом при решении сложных задач газовой хроматографии по выбору неподвижных фаз.

Соискателем представлен обширный оригинальный теоретический материал, позволивший обосновать и разработать новый метод классификации жидких неподвижных фаз, позволяющий без проведения большого числа экспериментов выбирать условия газохроматографического анализа органических соединений с близкими свойствами. Убедительно показано преимущество разработанного метода по сравнению с традиционными эмпирическими методами классификации неподвижных фаз. Полученные теоретические оценки селективности неподвижных фаз подтверждаются экспериментальными данными, опубликованными в научной литературе другими исследователями. Результаты работы имеют большое значение для теории и практики хроматографического анализа. Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов не вызывает сомнения. Замечания, приведенные в отзывах, не носят принципиального характера и не снижают общего высокого уровня диссертации. Работа в полной мере соответствует п.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, а ее автор заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 (1.4.2) – аналитическая химия, 02.00.04 (1.4.4) – физическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их научными и практическими достижениями, как в области аналитической химии, так и в области физической химии.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Предложена математическая модель взаимодействия газохроматографической неподвижной фазы с адсорбатом, учитывающая три вида вкладов в энергию: неполярную, полярную и водородную связи. На основе этой модели разработан метод трехпараметрической характеристики неподвижных фаз для повышения селективности аналитической газожидкостной хроматографии. Метод отличается от традиционных методов классификации неподвижных фаз отсутствием подгоночных параметров, что делает возможным априорный расчет характеристик фаз с известной структурой.

Дано математическое определение двух взаимно независимых характеристик селективности неподвижных фаз: полярности - отношения квадрата дипольного момента к обобщенному заряду, и гидрофильности - отношения вероятности образования водородной связи к обобщенному заряду. Разработано два способа расчета характеристик селективности: *a priori* по структурной формуле неподвижной фазы (прямая задача моделирования) и из экспериментальных данных по хроматографическому удерживанию (обратная задача моделирования).

Обнаружена зависимость характеристик полярности и гидрофильности неподвижных фаз от массы полимера на примере фаз на основе полиэтиленгликоля. Эта зависимость, предсказанная в результате решения прямой задачи, была подтверждена результатами расчета, полученными путем решения обратной задачи с использованием опубликованных экспериментальных данных, что демонстрирует внутреннюю непротиворечивость математической модели.

Разработана компьютерная программа STAPHMAP, которая позволяет классифицировать молекулы адсорбатов по классам гидрофильности и рассчитывать характеристики селективности неподвижных фаз из экспериментальных данных по хроматографическому удерживанию в виде индексов Ковача.

Впервые предложен графический способ классификации газохроматографических неподвижных фаз в виде диаграммы в координатах полярность-гидрофильность - карты селективности. Карта селективности применена для выбора наиболее селективной к целевым анализам неподвижной фазы по принципу подобия свойств.

Рассмотрены механизмы сорбции, приводящие к инверсии неподвижных фаз в газохроматографическом анализе геометрических изомеров мононенасыщенных жирных кислот - А-сорбция (адсорбция со свободным перемещением по поверхности фазы) и В-сорбция (поглощение молекулы адсорбата макромолекулой полимера неподвижной фазы). Определены количественные критерии реализации механизмов А-сорбции и В-сорбции. Разработанный подход показал перспективность реализации механизма В-сорбции при газохроматографическом анализе содержания в пище транс-изомеров мононенасыщенных жирных кислот. Предсказаны характеристики фаз на основе цианопропилполисилоксана для селективного разделения геометрических изомеров мононенасыщенных жирных кислот в зависимости от углеродного числа кислоты.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что разработан новый теоретический метод классификации неподвижных фаз, названный методом трехпараметрической характеристики, который позволяет выбирать наиболее селективную неподвижную фазу, не прибегая к экспериментам с эталонными веществами. Предложена теоретическая модель межмолекулярных взаимодействий, включающая в себя три независимых члена, описывающих неполярные, полярные и водородные связи, на основе которой и разработан новый метод классификации неподвижных фаз в газовой хроматографии. Предложены математические определения характеристик полярности и гидрофильности веществ. Разработаны способы решения прямой и обратной задач моделирования межмолекулярных взаимодействий в газовой хроматографии, позволяющие рассчитывать характеристики неподвижных фаз из структурной формулы и хроматографических данных, соответственно. Разработан графический способ классификации хроматографических фаз в виде двумерного графика в координатах полярность-гидрофильность – карты селективности. Найдена закономерность в распределении точек полиэтиленгликолевых неподвижных на карте селективности – чем выше молекулярная масса полимера, тем ниже значения характеристик полярности и

гидрофильности. Объяснен механизм сорбции сложных эфиров на гидрофильных фазах и разработана модель сорбции путем захвата молекулы адсорбата макромолекулой неподвижной фазы. Выведены количественные критерии выбора НФ, наиболее подходящих для разделения геометрических изомеров метиловых эфиров жирных кислот.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что: впервые предложен наглядный графический способ классификации неподвижных фаз в виде карты селективности – диаграммы, построенной в координатах полярность-гидрофильность. Разработанный метод позволяет осуществлять выбор наиболее подходящих неподвижных фаз для разделения веществ с заданными параметрами полярности и гидрофильности. Создана компьютерная программа STAPHMAP для расчета характеристик селективности из экспериментальных данных. Определены и представлены количественные критерии выбора неподвижных фаз по строению и массе макромолекул для газохроматографического анализа геометрических изомеров метиловых эфиров жирных кислот. Разработанный подход был эффективно использован для выбора наиболее селективных неподвижных фаз при анализе геометрических изомеров метиловых эфиров жирных кислот.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что достоверность полученных результатов диссертационной работы обеспечена использованием программ статистической обработки данных и 3D-моделирования молекул, использованием базовых теоретических основ строения вещества. Результаты теоретических расчетов проверены путем их сравнения с экспериментальными данными, приведенными в литературе.

Личный вклад соискателя состоит в обобщении литературных данных по методам классификации неподвижных фаз и методам расчета энергии межмолекулярных взаимодействий, проведении расчетов параметров полярности и гидрофильности неподвижных фаз, обсуждении полученных результатов и подготовке публикаций по теме исследования. Все представленные в диссертационной работе результаты получены автором лично, либо при его непосредственном участии.

В ходе защиты диссертации критических замечаний высказано не было. Соискатель Зайцева Е.А. ответила на все задаваемые в ходе заседания вопросы. Приведенная ею аргументация была положительно оценена присутствующими на заседании оппонентами и членами диссертационного совета.

Диссертационная работа Зайцевой Е.А. **«Метод описания селективности жидких неподвижных фаз в аналитической хроматографии полярных органических соединений и их изомеров»** на соискание ученой степени кандидата химических наук представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям п.9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней" (Постановление правительства РФ от 24 сентября 2013 г № 842 в ред. от 20.03.2021). В работе содержится решение одной из наиболее сложных задач аналитической химии - повышения селективности газохроматографического анализа

структурных и геометрических изомеров путем разработки теоретически обоснованного способа классификации газохроматографических жидких неподвижных фаз. Содержание работы соответствует специальностям 02.00.02 (1.4.2 в новой редакции) — Аналитическая химия, 02.00.04 (1.4.4 в новой редакции) – Физическая химия.

На заседании 16 сентября 2021 года диссертационный совет принял решение за разработку нового теоретически обоснованного метода классификации неподвижных фаз для газохроматографического анализа органических соединений с близкими свойствами присудить Зайцевой Е.А. ученую степень кандидата химических наук. При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве участвовавших в заседании **22** человек, из них **13** докторов наук по специальности 02.00.02 (1.4.2) – аналитическая химия, в том числе **5** докторов, обеспечивающих химические науки, и **3** доктора наук по специальности 02.00.04 (1.4.4) – физическая химия (химические науки), из **32** человек, входящих в состав совета на указанную защиту (**29** – утвержденный состав, **3** – введенных в состав), проголосовали за – **22**, против – **0**, недействительных бюллетеней – **0**.

Председатель диссертационного совета,
академик РАН,
доктор хим. наук



Мясоедов Борис Федорович

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат хим. наук

Захарченко Елена Александровна

16 сентября 2021 года