

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета **Ермакова Сергея Сергеевича** на диссертацию **Деруиша Абденнура** на тему «Влияние образования гидратов на параметры удерживания аналитов в обращенно-фазовой ВЭЖХ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Актуальность работы. Разделение аналитов в таком варианте хроматографического анализа как обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография (далее ОФ ВЭЖХ) осуществляется в потоке элюента, представляющего собой водные растворы органических растворителей, причем содержание воды в них может варьировать от 0 до 95%. В таких условиях логично предполагать возможность образования гидратов анализируемых соединений, относительное содержание которых пропорционально содержанию воды в элюенте. Из этого факта следует несколько важных посылок. Во-первых, образование гидратов безусловно влияет на параметры удерживания аналитов. Кроме этого, нельзя исключать влияние гидратации на УФ-спектральные характеристики, поскольку этот процесс может затрагивать хромофоры в молекулах. Во-вторых, эффекты, обусловленные образованием гидратов, должны проявляться при максимальном содержании воды в элюенте. Здесь сразу же стоит подчеркнуть, что все выявленные автором работы аномалии параметров удерживания в ОФ ВЭЖХ относятся именно к таким составам элюентов. Можно заметить, что аномалии хроматографического удерживания в ОФ ВЭЖХ при высоком содержании воды отмечались разными авторами и ранее, однако, как правило, их не связывали с образованием гидратов. Причина этого заключается в объективных сложностях выявления гидратации аналитов в таких условиях. Чаще всего используемый для этого способ – обнаружение дополнительных полос в ИК-спектрах, но он имеет ограничения для водных растворов. Кроме того, концентрации аналитов в ОФ ВЭЖХ на несколько порядков ниже, чем необходимо для надежной регистрации ИК-спектров.

Объяснение аномалий параметров удерживания некоторых аналитов при высоком содержании воды в водно-ацетонитрильных элюентах именно образованием гидратов органических соединений впервые было предложено в работе Дарьи Никитиной, что отмечает автор настоящей диссертации. Однако не менее часто в ОФ ВЭЖХ в качестве элюента используют водно-метанольные элюенты. Достаточно логичным представляется вопрос: можно ли распространить рекуррентную аппроксимацию времен удерживания аналитов на другие системы, в частности метанол/вода, или же этот прием применим только к системе ацетонитрил/вода. Таким образом, **цель диссертационной работы,**

сформулированная автором как «рассмотрение закономерностей и особенностей гидратации аналитов в обращенно-фазовой ВЭЖХ с метанольно-водными элюентами», безусловно является актуальной. В число **задач работы** логично включены сравнительная характеристика различных соотношений для зависимостей параметров удерживания от содержания органических компонентов растворителя и выявление характера аномалий рекуррентной аппроксимации для различных органических соединений. Используемая автором работы формулировка – проверить пригодность разработанного им косвенного метода выявления гидратов органических соединений в ОФ ВЭЖХ – также соответствует актуальной для теоретической и прикладной аналитической химии задаче. Кроме того, в работе рассмотрены не только времена, но и индексы удерживания – безразмерные параметры, характеризующие удерживание аналитов относительно реперных соединений, что еще более свидетельствует о ее актуальности.

Научная новизна работы. Автор работы – Деруиш Абденнур – формулирует актуальность достаточно кратко, связывая ее с формулировкой цели: «Экспериментально установлено, что гидратация (аналитов) наблюдается не только в элюентах ацетонитрил-вода, но и в элюентах метанол-вода». Однако из содержания работы следует, что моментов научной новизны в ней гораздо больше. Прежде всего, следует отметить важный концептуальный факт, а именно то, что аномалии параметров удерживания аналитов при варьировании состава элюента в ОФ ВЭЖХ чаще всего было принято объяснять изменением механизмов сорбции. Из настоящей же работы следует альтернативное объяснение: такие вариации могут быть обусловлены изменениями химических форм аналитов в элюенте, в частности – образованием их гидратов. К научной новизне, безусловно, следует отнести не только решение задачи выявления образования гидратных форм аналитов в водно-органических элюентах, но и саму постановку такой задачи, а также способ ее решения. Показано, что выявление гидратации аналитов возможно в результате рекуррентной аппроксимации их параметров удерживания. Для соединений, химическая форма которых неизменна при вариациях состава элюента, рекуррентная аппроксимация параметров удерживания представляет собой идеальные линейные зависимости. Если же наблюдаются отклонения точек от линий линейной регрессии, то они и являются критерием образования гидратов. Чаще всего такие отклонения соответствуют максимальному содержанию воды в элюенте.

Автором впервые охарактеризована зависимость удерживания аналитов как от их гидрофобности, так и от состава элюента. Проанализирован характер зависимостей для аппроксимации параметров удерживания аналитов от содержания органического растворителя в элюенте. Впервые установлено, что рекуррентные соотношения применимы для неисправленных времен удерживания. Эта особенность представляется достаточно необычной для хроматографии, но, тем не менее, она является однозначным следствием уникальных свойств рекуррентных соотношений. Примечательно, что наряду с характеристикой гидратации отдельных

органических соединений автор рассматривает ее особенности на более высоком таксономическом уровне – для различных классов органических соединений. Изучена гидратация в условиях ОФ ВЭЖХ серий N-замещенных *n*-толуолсульфонамидов, незамещенных гидразонов ароматических карбонильных соединений и оксимов ароматических карбонильных соединений. При этом именно на уровне классов соединений показано, что для оксимов типичны многообразные проявления гидратации, тогда как для гидразонов этот процесс не характерен. Вместо обратимой гидратации для некоторых из них наблюдается необратимый гидролиз с образованием исходных карбонильных соединений, что подтверждено данными хромато-масс-спектрометрического анализа реакционных смесей.

При рассмотрении индексов удерживания (RI) автором установлено, что значения коэффициентов их зависимости от концентрации органического модификатора элюента, dRI/dC , для неполярных аналитов чаще всего положительны, а для полярных – отрицательны. Проведен сравнительный анализ эффективности пяти моделей аппроксимации параметров удерживания. На примере выборки, включающей пять соединений различной химической природы — толуол, нитробензол, 3-нитрофенол, N-аллил-*n*-толуолсульфонамид и N-*трет*-бутил-*n*-толуолсульфонамид — было показано, что рекуррентная аппроксимация времен удерживания $t_R(C + \Delta C) = at_R(C) + b$ при условии $\Delta C = \text{const}$, обеспечивает наибольшую точность по сравнению с другими моделями.

Таким образом, **теоретическая значимость** диссертации Деруиша Абденура состоит во всесторонней характеристике возможностей рекуррентной аппроксимации хроматографических времен удерживания в ОФ ВЭЖХ с целью выявления образования гидратов аналитов в процессе их разделения.

Практическую значимость диссертации фактически можно охарактеризовать теми же словами, что и ее теоретическую значимость, поскольку информацию об образовании гидратов органических соединений трудно получить другими способами. В работе определены индексы удерживания 17 органических соединений с различной гидрофобностью. Установлено, что основным фактором, определяющим знак и абсолютные значения коэффициентов зависимости индексов удерживания от концентраций модификатора, dRI/dC , является полярность аналитов. Установлена взаимосвязь значений коэффициентов dRI/dC и так называемых гомологических инкрементов индексов удерживания. Кроме того, установлена корреляция коэффициентов dRI/dC одних и тех же аналитов для элюентов вода-ацетонитрил и вода-метанол.

Выносимые на защиту положения полностью отражают содержание работы и согласованы с выводами и полученными результатами. Характеристикой **достоверности результатов**, можно считать саму возможность рекуррентной аппроксимации времен удерживания, поскольку коэффициенты корреляции таких

зависимостей обычно превышают 0.999. **Обоснованность результатов работы** подтверждается подробным описанием выполненных измерений и расчетов на всех этапах, а также анализом и предотвращением возможных ошибок.

Результаты работы опубликованы в 13 статьях в представительных международных и российских журналах, индексируемых в базах РИНЦ, Web of Science и Scopus, а ее **апробацию** подтверждают тезисы пяти сообщений на различных конференциях. Полученные результаты работы вполне могут быть рекомендованы в качестве иллюстративного материала в учебных пособиях для студентов в курсе физико-химических методов анализа.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав текста, заключения и списка литературы; общий объем составляет 147 страниц. Во введении отражены все необходимые элементы, характеризующее диссертацию как научно-квалификационную работу: актуальность темы, цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость, основные результаты и список публикаций автора по теме диссертации. В литературном обзоре (глава 1) рассмотрены основные характеристики ОФ ВЭЖХ как метода разделения смесей органических соединений, обсуждено влияние режима элюирования, состава и свойств подвижной фазы на эффективность разделения аналитов. Охарактеризована рекуррентная аппроксимация времен удерживания, обсуждены достоинства и ограничения применения индексов удерживания в ОФ ВЭЖХ. Обсуждены имеющиеся сведения о закономерностях гидратации органических соединений.

В экспериментальной части (глава 2) охарактеризованы использованные реактивы и материалы, описан синтез объектов анализа, выбранных соискателем для работы, приведены условия анализа методом ОФ ВЭЖХ. Изложены процедуры измерения времен удерживания, а также выявления и предотвращения возможных ошибок измерений.

В главе 3 (Результаты и их обсуждение) рассмотрены основные соотношения, характеризующие зависимости параметров удерживания аналитов от состава элюента. Обоснован и оптимизирован метод рекуррентной аппроксимации параметров удерживания, обсуждаются процессы гидратации аналитов в обращенно-фазовой ВЭЖХ, которые, как показано, вносят основной вклад в отклонения рекуррентной аппроксимации параметров удерживания от линейности. Представлены результаты рекуррентной аппроксимации параметров удерживания серии *N*-замещенных *n*-толуолсульфонамидов при различных концентрациях метанола в элюенте. Определены коэффициенты, описывающие эту зависимость, и исследованы их корреляции с физико-химическими свойствами и молекулярными параметрами аналитов, а именно гомологическими инкрементами факторов гидрофобности и гомологическими инкрементами индексов удерживания. Рассмотрена возможность совместной интерпретации параметров удерживания и

относительных оптических плотностей аналитов. Сопоставлены особенности незамещенных гидразонов и оксимов ароматических карбонильных соединений в условиях ОФ ВЭЖХ.

Заключение резюмирует основные результаты работы, а также следующие из нее выводы и рекомендации. Диссертация содержит 21 таблицу и 22 рисунка, в списке литературы 178 источников. Кроме того, необходимо отметить, что русско- и англоязычные варианты текста диссертационной работы полностью соответствуют друг другу.

Диссертационная работа полностью **соответствует формуле специальности 1.4.2. Аналитическая химия**, поскольку ее задачей является молекулярный анализ органических соединений. Работа отвечает следующим классификационным пунктам: теория методов аналитической химии (п. 1), методы химического анализа (хроматография, п. 2), методическое обеспечение химического анализа (п. 4), математическое обеспечение химического анализа (п. 5), анализ органических веществ и материалов (п. 10).

Последний раздел отзыва традиционно содержит **вопросы, комментарии, замечания и пожелания**, число которых, учитывая новизну полученных результатов, невелико.

1. Автор настоящего отзыва выше уже отметил, что научная новизна работы сформулирована автором излишне кратко, а именно всего в двух предложениях (стр. 8). То же относится к практической значимости (одно предложение на той же странице). Было бы весьма полезно изложить их несколько подробнее.

2. В чем, по мнению автора работы, состоит принципиальная необходимость выявления гидратации органических соединений?

3. В работе рассмотрено образование только гидратов в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. Что можно сказать об образовании сольватов в таких условиях?

4. Не замечание, а, скорее, вопрос. Кроме ацетонитрила и метанола в ОФ ВЭЖХ используют (правда, гораздо реже) и другие органические растворители, например, изопропиловый спирт и тетрагидрофуран. Насколько, по мнению автора, целесообразно проверить применимость рекуррентной аппроксимации времен удерживания аналитов при использовании других органических компонентов элюента?

Перечисленные вопросы и комментарии не следует относить к критически замечаниям, и они лишь подчеркивают хорошее впечатление от диссертационной работы.

Таким образом, диссертационная работа Деруиша Абденнура на тему: «Влияние образования гидратов на параметры удерживания аналитов в обращенно-фазовой ВЭЖХ» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете». Соискатель – Деруиш Абденнур – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Член диссертационного совета:

д.х.н., профессор с возложением обязанностей
заведующего кафедрой аналитической химии
Института химии Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»

Ермаков Сергей Сергеевич



Дата 06 октября 2024 г.