

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной работе СПбГУ



Проф. Аплонов С.В.

2017 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»

Диссертация «Имидазолиевые ионные жидкости в качестве экстрагентов, модификаторов кварцевого капилляра и хиральных селекторов в капиллярном электрофорезе» выполнена на кафедре органической химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

В период подготовки соискатель Колобова Екатерина Алексеевна с 2014 по 2017 год обучалась в аспирантуре Института химии ФГБОУ ВО СПбГУ на кафедре органической химии по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2017 г. ФГБОУ ВО СПбГУ.

Научный руководитель – доктор химических наук Карцова Людмила Алексеевна работает профессором в ФГБОУ ВО СПбГУ.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Актуальность: В последние годы отмечен активный интерес к применению ионных жидкостей (ИЖ) в методах разделения и концентрирования, что обусловлено их уникальными свойствами, такими как широкий диапазон жидкого состояния, низкая летучесть, высокая термическая и химическая стабильность, способность растворять множество органических и неорганических соединений. В газовой и жидкостной хроматографии их используют как компоненты подвижных и неподвижных фаз, а в капиллярном электрофорезе – в составе фонового электролита.

Наибольшие перспективы в этом направлении открываются в случае имидазолиевых ИЖ. Введение их в фоновый электролит способствует модификации стенок капилляра, что в сочетании с различными приемами on-line концентрирования может привести к росту эффективности и существенному снижению пределов обнаружения аналитов. При концентрациях выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) для ИЖ, содержащих в качестве заместителей большие алкильные радикалы в катионе, возможно формирование псевдостационарной фазы, обеспечивающей разделение нейтральных соединений. Применение ИЖ в качестве экстрагентов в процессах пробоподготовки может способствовать селективному извлечению гидрофильных и гидрофобных аналитов, снижению времени анализа и пределов обнаружения. Успешное решение подобных задач может быть востребовано при определении диагностических маркеров заболеваний нервной, сердечно-сосудистой и эндокринной систем: биогенных аминов, аминокислот и стероидных гормонов.

Несмотря на активное применение ИЖ, их возможности при концентрировании, экстракции и электрофоретическом определении биологически активных соединений изучены недостаточно.

Обоснованность и достоверность полученных результатов настоящей работы подтверждается хорошей воспроизводимостью аналитических результатов.

Научная новизна: Установлено, что введение в фоновый электролит имидазолиевых ионных жидкостей ($C_{12}MImCl$, $C_{16}MImCl$) способствует динамической модификации стенок кварцевого капилляра, созданию анодного электроосмотического потока, росту эффективности (КЗЭ) и селективности разделения (МЭКХ) аминокислот и катехоламинов в 2-3 раза.

Показано, что применение аминокислотной ионной жидкости с хиральным анионом $[C_4MIm][L-Pro]$ в качестве лиганда с солями меди (II) в составе фонового электролита (рН 12.2) позволяет разделять энантиомеры триптофана и тирозина с высокими значениями факторов разрешения (до 5.2). Установлено, что совместное введение в фоновый электролит двух хиральных селекторов - ионной жидкости с хиральным анионом (L-пролин) и (2-гидроксипропил)- β -циклодекстрина - приводит к увеличению факторов разрешения энантиомеров карведилола и пропранолола в 1.5 раза.

Предложен способ ковалентной модификации кварцевого капилляра с образованием покрытия на основе N-бутилзамещенной имидазолиевой ионной

жидкости, обеспечившей увеличение эффективности и селективности разделения аминокислот и катехоламинов.

Предложен вариант дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции для извлечения стероидных гормонов из водной фазы в ионную жидкость C_8MImBF_4 , позволяющий концентрировать аналиты в 23-30 раз в процессе пробоподготовки.

Практическая значимость работы:

Предложен вариант синтеза стабильного ковалентного покрытия стенок кварцевого капилляра на основе N-бутилимидазолиевой ионной жидкости, обеспечивший высокую воспроизводимость параметров миграции аналитов, и в сочетании с on-line концентрированием (свипинг с большим объемом вводимой пробы, свипинг с электростэкингом) позволивший снизить пределы обнаружения катехоламинов до 1-2 нг/мл и аминокислот до 10-50 нг/мл.

Разработана схема пробоподготовки образцов мочи для электрофоретического анализа аминокислот с участием ионных жидкостей в качестве экстрагента ($C_6MImNTf_2$) и динамического модификатора ($C_{16}MImCl$) стенок кварцевого капилляра. Степени извлечения составили 92-100%, пределы обнаружения – 30-55 нг/мл.

Предложенный вариант дисперсионной экстракции стероидных гормонов в ионную жидкость C_8MImBF_4 в сочетании с их электрофоретическим разделением методом МЭКХ обеспечивает возможность определения аналитов в образцах мочи с пределами обнаружения 8-12 нг/мл и степенями извлечения 69-93%.

Полнота опубликования результатов и апробация.

Все основные результаты диссертационной работы опубликованы в международных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, а также материалах различных российских и международных конференций.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

Статьи в журналах:

1. Колобова Е.А., Карцова Л.А., Бессонова Е.А. «Ионные жидкости на основе имидазола в качестве модификаторов электрофоретических систем при определении биогенных аминов и стероидных гормонов» // Вестник СПбГУ. Сер. 4. Т. 2. (60). 2015. Вып. 3. С.175-181.
2. Колобова Е.А., Карцова Л.А., Бессонова Е.А. «Применение ионных жидкостей на основе имидазола при электрофоретическом определении аминокислот в моче»//

Журнал аналитической химии, 2015, Т.70 № 11, С.1179-1185.

3. Карцова Л.А., Бессонова Е.А., Колобова Е.А. «Ионные жидкости – модификаторы хроматографических и электрофоретических систем»// Журнал аналитической химии, 2016, Т. 71. № 2, С. 147-158.
4. Kolobova E.A., Kartsova L.A., Bessonova E.A., Alopina E.V. and Safonova E.A. «The possibilities of amino acid ionic liquids as a chiral selectors at separation of enantiomers of amino acids and β -blockers»// Journal of Chromatography & Separation Techniques, 2016, 7:5(Suppl).

Публикации в сборниках материалов конференций:

1. Дерябина Е.А., Карцова Л.А. «Исследование влияния ионных жидкостей ($[C_{12}MIm]^+[Cl]^-$, $[C_6MIm]^+[Cl]^-$) на миграционные электрофоретические и хроматографические характеристики аналитов с гидроксидными и аминными группами»// Тезисы докладов. Второй съезд аналитиков России, 2013, г. Москва, С. 421.
2. Колобова Е.А., Карцова Л.А., Бессонова Е.А. «Ионные жидкости — модификаторы электрофоретических систем и экстрагенты» // Тезисы докладов. VI-ая Международная конференция молодых ученых «Органическая химия сегодня» Inter SYS-2014, 2014, г. Санкт-Петербург, С. 145.
3. Колобова Е.А., Карцова Л.А., Бессонова Е.А. «Хроматографическое и электрофоретическое определение аминокислот, биогенных аминов и стероидов с использованием ионных жидкостей» // Тезисы докладов. IV Всероссийский симпозиум с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии», 2014, г. Краснодар, С. 217.
4. Kartsova L.A., Bessonova E.A., Kolobova E.A. «Ionic Liquids as modifiers of electrophoretic systems in determination of amino acids, catecholamines and steroids» // The 15th European Meeting on Environmental Chemistry, 2014, Brno, Czech Republic, P.40.
5. Kolobova E.A., Kartsova L.A., Bessonova E.A. «Ionic liquids are extractants of steroid hormones and amino acids» // IX International conference of young scientist on chemistry “Mendeleev – 2015”, 2015, Saint-Petersburg, P. 388.
6. Kolobova E.A., Kartsova L.A., Bessonova E.A. «The role of Ionic liquids in selective electrophoretic determination of hydrophobic and hydrophilic analytes in

- natural objects» // IX International conference of young scientist on chemistry "Mendeleev – 2015", 2015, Saint-Petersburg, P. 387.
7. Колобова Е.А., Карцова Л.А., Бессонова Е.А. «Ионные жидкости как компоненты электрофоретических систем при разделении гидрофобных и гидрофильных аналитов» // Тезисы докладов. Всероссийская конференция «Теория и практика хроматографии» с международным участием. Посвященная памяти М.С.Вигдергауза, 2015, г. Самара, С. 254
 8. Колобова Е.А., Карцова Л.А., Бессонова Е.А., Сафонова Е.А., Алопина Е.В. «Возможности ионной жидкости C₄MImL-Pro как хирального селектора при разделении энантиомеров аминокислот, β-блокаторов и нестероидных противовоспалительных средств в условиях лигандообменного капиллярного электрофореза» // Тезисы докладов. I Всероссийская конференция с международным участием «Химический анализ и медицина», 2015, г. Москва, С. 82.
 9. Колобова Е.А., Карцова Л.А. «Применение ионных жидкостей на основе имидазола при электрофоретическом определении стероидов, аминокислот и лекарственных препаратов в биологических жидкостях» // Тезисы докладов. IV Международный Молодежный Медицинский Конгресс «Санкт-Петербургские научные чтения – 2015», 2015, г. Санкт-Петербург, С. 161
 10. Kolobova E.A., Kartsova L.A., Bessonova E.A. «Ionic liquids based on imidazolium are modifiers of electrophoretic systems and extractants at determination of amino acids and steroids hormones in urine» // 40th International symposium on Capillary Chromatography and 13th GC×GC Symposium, Riva del Garda, Italy, 2016, P. 269
 11. Колобова Е.А., Карцова Л.А., Бессонова Е.А. «Применение имидазолиевых ионных жидкостей при электрофоретическом определении аналитов различной полярности» // XX Менделеевский съезд, 2016, Екатеринбург, Т. 4, С. 281
 12. Колобова Е.А., Карцова Л.А. «Ионные жидкости на основе имидазолия в качестве экстрагентов и псевдостационарных фаз» // V Всероссийский симпозиум с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов» г. Сочи, 2016, С. 83.

Диссертация «Имидазолиевые ионные жидкости в качестве экстрагентов, модификаторов кварцевого капилляра и хиральных селекторов в капиллярном электрофорезе» Колобовой Екатерины Алексеевны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Проект заключения принят на заседании экспертной группы, сформированной решением и.о. директора института Химии ФГБОУ ВО СПбГУ от «15» февраля 2017 г. № 91-04-13 в составе 3 чел.

Присутствовало на заседании 3 чел. Результат голосования: «за» - 3 чел., «против» - 0 чел., «воздержались» - 0 чел., протокол № 91.08/1-04-2 от «28» февраля 2017 г.

Председатель экспертной группы



(Ермаков С.С. д.х.н.,
профессор,
каф. аналитической химии,
и.о. зав. кафедрой.)