

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

Заседания диссертационного совета Д 212.232.37 по защите
докторских и кандидатских диссертаций
при Санкт-Петербургском государственном университете
№ 34.06-37-2-17 от 01 июня 2017 г.

ПРИСУТСТВОВАЛИ: 15 членов диссертационного совета из 22 человек
проф. Москвин Л.Н. (председатель совета), проф. Зенкевич И.Г. (зам. председателя совета),
к.ф.-м.н. Панчук В.В. (ученый секретарь совета), проф. Бахтиаров А.В., проф., Брытов И.А.,
проф. Воронцов А.М., проф., Ганеев А.А., проф. Ермаков С.С., проф. Карцова Л.А., проф.
Курочкин В.Е., проф. Москвин А.Л., проф. Поваров В.Г., проф. Родинков О.В., проф.
Семенов В.Г., проф. Чижик В.И.

ПОВЕСТКА ДНЯ

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

ПОСТАНОВИЛИ:

Присудить Колобовой Екатерине Алексеевне ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия на основании защиты диссертации на тему: «Имидазолиевые ионные жидкости в качестве экстрагентов, модификаторов кварцевого капилляра и хиральных селекторов в капиллярном электрофорезе».

Результаты голосования:

За – **15**

Против – **нет**

Недействительных бюллетеней - **нет**

Зам. председателя диссертационного совета



Зенкевич И.Г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Панчук В.В.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.232.37 НА
БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПБГУ) ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК**

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 01.06.2017 №34.06-37-2-17

О присуждении Колобовой Екатерине Алексеевне, гражданке РФ,
ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Имидазолиевые ионные жидкости в качестве экстрагентов, модификаторов кварцевого капилляра и хиральных селекторов в капиллярном электрофорезе» по специальности 02.00.02 – аналитическая химия принята к защите 21.03.2017 г., протокол № 34.06-37-2-9 диссертационным советом Д 212.232.37 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (ФГБОУ ВО СПбГУ), находящегося по адресу 199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9 (приказ о создании диссертационного совета № 1925-816 от 08.09.2009 г.).

Соискатель Колобова Екатерина Алексеевна 1991 года рождения. В 2014 году закончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет», с сентября 2014 года обучается в аспирантуре при ФГБОУ ВО СПбГУ. Временно не работает.

Диссертация выполнена на кафедре органической химии Института химии ФГБОУ ВО СПбГУ.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор, Карцова Людмила Алексеевна, профессор кафедры органической химии Института химии ФГБОУ ВО СПбГУ.

Официальные оппоненты:

Сидельников Владимир Николаевич, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, заведующий аналитической лабораторией.

Ярошенко Дмитрий Вадимович, кандидат химических наук, ООО «ЦКП Аналитическая Спектрометрия», г. Санкт-Петербург, старший научный сотрудник, руководитель научной группы.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН) (Москва) в своем положительном заключении, подписанном Буряком Алексеем Константиновичем, доктором химических наук, директором ИФХЭ РАН, указала, что диссертация Колобовой Е.А. по актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов и обоснованности выводов соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., а ее автор – Колобова Екатерина Алексеевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – «аналитическая химия».

Соискатель имеет 17 опубликованных работ, из которых по теме диссертации 17, из них 4 статьи в изданиях, индексируемых Scopus и тезисы 9 докладов на Всероссийских и международных конференциях и симпозиумах, общим объемом 49 печатных страниц. Все работы опубликованы в соавторстве, основной объем выполненных исследований принадлежит соискателю.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. 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.
2. 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.
 3. Колобова Е.А., Карцова Л.А., Бессонова Е.А., Кравченко А.В. «On-line концентрирование биогенных аминов методом капиллярного электрофореза с использованием синтезированных ковалентных покрытий на основе ионных жидкостей» // Аналитика и контроль, 2017, Т. 21, № 1, С. 57-64.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы: д.т.н. Платонова И.А. (СГАУ им. академика С.П. Королева, г. Самара), д.х.н.; проф. Дмитриенко С.Г. (МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва), д.х.н., проф. Кучменко Т.А. (ФГБОУ ВО «ВГУИТ» г. Воронеж), д.фарм.н., доцента Эпштейн Н.Б. (ИАТЭ НИЯУ МИФИ, г. Обнинск), а также к.х.н., доцента Неудачиной Л.К. (ФГАОУ ВО «УрФУ», г. Екатеринбург), которые положительно характеризуют работу, отмечают ее актуальность, научную новизну и практическую значимость, а также соответствие специальности 02.00.02 – «аналитическая химия» и требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. В отзывах на автореферат имеются вопросы и замечания: Чем обусловлен выбор аминокислот в качестве модельной системы, учитывая, что их полное разделение возможно и в отсутствие ионной жидкости? С чем связано появление максимума на зависимости эффективности разделения аминокислот и катехоламинов от концентрации C_{12MmCl} вблизи точки ККМ? Почему аминокислоты в работе называются основными аналитами, если в условиях разделения (рН=2) они существуют в протонированной форме (в виде катионов), и, следовательно, проявляют кислотные свойства (Л.К. Неудачина)? Насколько воспроизводимы характеристики аналитов в период длительного времени применения ионных жидкостей в качестве неподвижной фазы в капилляре (Т.А. Кучменко)? Какова методика приготовления кварцевого капилляра малого диаметра, начиная с начальных

этапов его модификации и заканчивая подтверждением воспроизводимости методики? По какой методике проводилась дисперсионная микроэкстракция и чем обусловлен выбор ацетона в качестве наиболее удачного диспергатора (И.А. Платонов)?

В отзыве официального оппонента д.х.н. проф. Сидельникова В.Н. содержится вопрос, касающийся указания преимуществ имидазолиевых ионных жидкостей по сравнению с ионными жидкостями другой природы. Высказано замечание, что глава 6 не вписывается в общую картину работы, не очень четко сформулированы причины наблюдаемого автором синергетического эффекта.

В отзыве официального оппонента к.х.н. Ярошенко Д.В. задаются вопросы относительно прогнозирования обнаруженного синергетического эффекта перед началом выполнения соответствующих экспериментов и целесообразности использования ковалентно модифицированных имидазолиевой ионной жидкостью кварцевых капилляров для решения описанных задач, поскольку известны промышленные аналоги.

В отзыве Ведущей организации задаются вопросы, в каком случае используемые в работе ионные жидкости (ИЖ) могут проявлять свойства псевдостационарных фаз, почему в качестве экстрагента и динамического модификатора использовались разные ИЖ, сколь стабильно ковалентное покрытие кварцевого капилляра в щелочной среде? Акцентируется внимание на отсутствии объяснения наблюдаемого синергетического эффекта при совместном введении двух хиральных селекторов.

Остальные замечания носят технический характер и касаются оформления диссертации. На все критические замечания соискателем даны исчерпывающие ответы.

Выбор официальных оппонентов и Ведущей организации обосновывается тем, что они являются признанными специалистами в тех вопросах, которые рассматриваются в диссертационном исследовании.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработан способ синтеза стабильного при $\text{pH} < 5.5$ ковалентного покрытия стенок кварцевого капилляра на основе *N*-бутилимидазолиевой ионной жидкости, включающий силилирование внутренних стенок кварцевого капилляра с последующей функционализацией имидазолом и 1-бромбутаном, для электрофоретического определения биогенных аминов в образцах мочи.

Предложена схема пробоподготовки образцов мочи для определения аминокислот, включающая извлечение аналитов в гидрофобную ионную жидкость 1-гексил-3-метилимидазолий бис(трифторметил)сульфонилимид ($\text{C}_6\text{MImNTf}_2$) с последующей реэкстракцией в водную фазу при $\text{pH} = 9.3$.

Реализован вариант дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции стероидных гормонов из водной фазы в ионную жидкость 3-метил-1-октилимидазолий тетрафторборат (C_8MImBF_4).

Исследована динамическая модификация стенок кварцевого капилляра ионными жидкостями $\text{C}_{12}\text{MImCl}$ и $\text{C}_{16}\text{MImCl}$, подтверждающаяся наличием анодного электроосмотического потока при pH фонового электролита 2.0 и обеспечивающая рост эффективности и селективности разделения аминокислот и катехоламинов в 2-3 раза.

Обнаружен синергетический эффект совместного введения в фоновый электролит двух хиральных селекторов - ионной жидкости ($[\text{C}_4\text{MIm}][\text{L-Pro}]$) и (2-гидроксипропил)- β -циклодекстрина - при разделении энантиомеров карведилола и пропранолола с высокими факторами энантиоселективности.

Установлено увеличение факторов разрешения энантиомеров триптофана и тирозина (до 5.2) при введении в фоновый электролит хиральных аминокислотных ионных жидкостей $[\text{C}_n\text{MIm}][\text{L-Pro}]$ ($n=2, 4, 8, 12$) с солями меди (II) методом лигандообменного капиллярного электрофореза.

Разработанные методические подходы апробированы при определении аминокислот, биогенных аминов и стероидных гормонов в

образцах мочи. Правильность получаемых результатов подтверждена методом стандартной добавки.

Теоретическая значимость исследования проявляется в том, что разработанные автором новые варианты электрофоретического анализа образцов мочи с применением имидазолиевых ионных жидкостей в качестве динамических и ковалентных модификаторов кварцевого капилляра, хиральных селекторов и экстрагентов представляют собой новый методический подход при электрофоретическом анализе объектов со сложной матрицей.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что предложен способ синтеза стабильного при рН 2.0 ковалентного покрытия стенок кварцевого капилляра на основе *N*-бутилимидазолиевой ионной жидкости, обеспечивший высокую воспроизводимость параметров миграции аналитов и в сочетании с *on-line* концентрированием позволивший снизить пределы обнаружения катехоламинов до 1-2 нг/мл и аминокислот до 5-40 нг/мл. Разработана схема пробоподготовки образцов мочи для электрофоретического определения аминокислот с участием ионных жидкостей в качестве экстрагента ($C_6MImNTf_2$) и динамического модификатора ($C_{16}MImCl$) стенок кварцевого капилляра. Предложенный вариант определения стероидных гормонов в образцах мочи с применением дисперсионной микроэкстракции в ионную жидкость C_8MImBF_4 и последующим электрофоретическим разделением аналитов методом мицеллярной электрокинетической хроматографии обеспечил снижение пределов обнаружения до 8-12 нг/мл.

Оценка достоверности результатов исследований выявила высокую прецизионность выполненных исследований. Правильность результатов, полученных с помощью разработанных методик, подтверждена методом «введено-найдено». Использованы современные способы сбора, обработки и представления аналитической информации.

Личный вклад соискателя состоит в активном участии при выборе и уточнении целей и задач исследования, сборе и анализе имеющихся литературных данных по теме работы, в планировании экспериментов, непосредственном их выполнении, в разработке новых оригинальных методик и схем электрофоретического анализа, а также в анализе и интерпретации экспериментальных данных, в апробации результатов исследования на образцах мочи, подготовке публикаций по материалам выполненной диссертационной работы, участии в конференциях различного уровня.

Диссертация охватывает все аспекты поставленной научной задачи и поиска её решения, соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием адекватного плана выполнения исследований, непротиворечивостью полученных экспериментальных результатов, их соответствием поставленным целям.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что диссертация Колобовой Е.А. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой найдены новые решения задач электрофоретического анализа образцов мочи:

1. Разработаны схемы пробоподготовки, обеспечивающие высокие значения степеней извлечения (92-100%) при определении аминокислот, а в случае стероидных гормонов, позволяющие сконцентрировать аналиты в гидрофобную ионную жидкость в процессе дисперсионной микроэкстракции в 23-30 раз.

2. Установлены закономерности разделения энантиомеров аминокислот методом лигандообменного капиллярного электрофореза с применением синтезированных хиральных аминокислотных ионных жидкостей. Обнаружен синергетический эффект совместного введения хиральной аминокислотной ионной жидкости и производного β -циклодекстрина при разделении энантиомеров β -адреноблокаторов, что позволяет определять энантиомерный состав действующих веществ в лекарственных препаратах.

Диссертация соответствует критериям, установленным п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842, на основании чего на заседании 01.06.2017 диссертационный совет принял решение присудить Колобовой Е.А. ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 14 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 15 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 15, против нет, недействительных бюллетеней нет.

Заместитель председателя

диссертационного
совета Д 212.232.37

Зенкевич Игорь Георгиевич

Ученый секретарь

диссертационного
совета Д 212.232.37



 Панчук Виталий Владимирович

01 июня 2017 года