

## ОТЗЫВ

### официального оппонента

на диссертацию Завалюевой Алины Сергеевны «Концентрирование и разделение полифенольных соединений на упорядоченных кремнеземах SBA-15 в вариантах твердофазной экстракции и жидкостной хроматографии низкого давления», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия

Диссертационная работа А.С. Завалюевой посвящена выявлению закономерностей сорбционного концентрирования и разделения полифенольных соединений в вариантах твердофазной экстракции и жидкостной хроматографии низкого давления на упорядоченных сорбентах для последующего определения целевых веществ. **Актуальность исследований** связана с необходимостью улучшения метрологических характеристик методик определения полифенольных соединений за счет сорбционного концентрирования аналитов и устранения мешающего влияния матричных компонентов. Следует отметить перспективность выбора в качестве сорбентов новых твердофазных материалов на основе упорядоченных мезопористых кремнезёмов, характеризующихся высокоразвитой поверхностью, контролируемым размером пор и типом структуры, а также возможностью регулирования природы и удельной плотности сорбционных центров на поверхности мезопор кремнезёмов. Для достижения поставленной цели автором применены различные варианты твердофазной экстракции (ТФЭ): традиционная ТФЭ, дисперсионная ТФЭ, матричное твердофазное диспергирование, твердофазная экстракция сорбентами с молекулярными отпечатками. Дальнейшую количественную оценку проводят спектрофотометрией либо хроматографически. Использование твердофазных методик в анализе способствует соблюдению принципов зеленой химии, являющейся одним из **актуальных** направлений в аналитической химии.

Исследование относится к области аналитической химии контроля качества фармацевтической продукции и растительного сырья, созданию

новых аналитических методик, оригинальных схем пробоподготовки, очень часто определяющих конечный результат аналитической процедуры. Вследствие удорожания и сложности современных лабораторных методов, активно развиваются комбинированные методы сорбционного концентрирования аналита на полимерных материалах, позволяющие использовать традиционное окончание схемы анализа, например, спектрофотометрию.

**Новизна** диссертационной работы заключается в разработке:

- способа синтеза мезопористых кремнезёмов с молекулярными отпечатками потенциальных аналитов, основанного на учете структурообразования темплата в зависимости от температуры, состава растворителя, концентрации флавоноида.

- критериев оценки упорядоченности структуры мезопористых кремнезёмов по данным ИК-спектроскопии, предполагающие рассмотрение максимума полосы валентных колебаний групп Si-O-Si матрицы кремнезёма,

- способа оценки содержания воды в ацетонитрильных растворах (по данным ИК-спектроскопии) и эффективности сорбционного концентрирования флавоноидов из модельных растворов веществ с близкой структурой с использованием параметра эффективности *CE* (коэффициент концентрирования, достигаемый в единицу времени при заданной степени извлечения компонента).

- путей регулирования селективности исследуемых материалов на основе упорядоченных мезопористых кремнезёмов к флавоноидам.

**Практическая значимость** результатов определяется тем, что показана возможность использования полученных упорядоченных кремнезёмов в пробоподготовке для селективного извлечения, очистки и концентрирования флавоноидов в вариантах твердофазной экстракции: матричном твердофазном диспергировании флавоноидов при их определении в растительном сырье; для дисперсионной твердофазной экстракции полифенольных соединений при анализе фармацевтических препаратов; а также возможность спектрофотометрического определения флавоноидов в многокомпонентных смесях близких по свойствам полифенольных веществ после

предварительного разделения компонентов пробы на упорядоченном кремнеземе с молекулярными отпечатками потенциального аналита.

**Степень обоснованности и достоверности** научных положений, выводов, рекомендаций и заключений не вызывает сомнений; работа выполнена на хорошем методическом уровне, применены современные аналитические и физико-химические методы исследования, сертифицированное оборудование, правильность результатов подтверждена методом «введено–найдено». Основные положения и выводы диссертационной работы теоретически и экспериментально обоснованы.

Основные материалы диссертации опубликованы в 18 работах, из них 5 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в Scopus, в том числе 3 статьи, индексируемых в Web of Science. Результаты работы доложены на 10 Всероссийских и международных конференциях.

#### *Общая характеристика диссертационной работы*

Диссертационная работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического факультета Воронежского государственного университета. Результаты, полученные в процессе выполнения диссертационной работы, изложены на 191 странице машинописного текста, включая 57 рисунков, 35 таблиц и список цитируемой литературы из 210 наименований.

**Во введении обоснована** актуальность выбранной темы диссертационной работы, определена цель работы и задачи, описана научная новизна и практическое значение работы, а также сформулированы положения, выносимые на защиту и общая характеристика работы.

*Первая глава диссертации* является литературным обзором, в котором обобщены данные об известных способах твердофазной экстракции флавоноидов, ее современных вариантах, методах определения полифенольных соединений, использованию в ТФЭ упорядоченных мезопористых кремнеземов, путей их модификации, в том числе молекулярными отпечатками аналитов. Следует отметить, что проанализировано большое число источников литературы, большинство из которых являются англоязычными.

*Вторая глава* содержит экспериментальную часть и включает описание оборудования, использованных реагентов, методик пробоподготовки и аналитического определения. В целом, такой подход с выделением экспериментальной части в отдельную главу является традиционным для кандидатских работ.

*Третья глава* посвящена рассмотрению особенностей структурообразования блоксополимера Pluronic P123, использующегося как темплат при синтезе упорядоченных мезопористых кремнеземов и самому их синтезу. Показана возможность варьирования структуры, природы и плотности сорбционных центров твердофазных материалов. Предложен способ синтеза мезопористых кремнеземов с молекулярными отпечатками флавоноидов на основании зависимости дисперсности и размера мицелл шаблона от температуры и мольного соотношения компонентов раствора.

*Четвертая глава* посвящена сорбционному извлечению кверцетина из ацетонитрильных растворов упорядоченными кремнеземами в статических и динамических условиях, его оптимизации и оценке хроматографической эффективности при сорбционном концентрировании флавоноидов, а также параметрам десорбции флавоноидов из слоя упорядоченных кремнеземов. Отмечена немонотонная зависимость сорбционной емкости наноструктурированного кремнезема по кверцетину от содержания воды в водно-ацетонитрильных растворах. Показано, что синтез наноструктурированных сорбентов в присутствии кверцетина как потенциального аналита позволяет повысить сорбционную емкость упорядоченных кремнеземов. Выявлены особенности десорбции агликонов и гликозидов флавоноидов при использовании растворителей разной полярности и элюирующей способности.

*В пятой главе* обсуждаются данные по разделению флавоноидов с близкой структурой при жидкостной хроматографии низкого давления, селективности исследуемых сорбентов при динамическом сорбционном концентрировании флавоноидов и применению различных вариантов твердофазной экстракции при извлечении, очистке и концентрировании полифенольных соединений с использованием синтезированных

упорядоченных кремнеземов. Показана возможность определения веществ с относительно низким содержанием в растительном сырье после пробоподготовки на синтезированных кремнеземах при извлечении матричным твердофазным диспергированием с последующей очисткой микротвердофазной экстракцией. Пробоподготовка на сорбенте с молекулярными отпечатками кверцетина позволила определить содержание рутина в соцветиях липы.

*Выводы* по работе соответствуют содержанию диссертации, базируются на достаточном экспериментальном материале и не противоречат имеющимся литературным данным, на которые в тексте диссертации имеются соответствующие ссылки. Результаты исследования представляют интерес в области разработки методик концентрирования и определения флавоноидов для контроля качества фармацевтических препаратов и растительного сырья.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы. Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям, работа логично изложена.

По материалу диссертации есть некоторые замечания и вопросы:

1. По разделу 4.1: почему сорбцию кверцетина проводили именно из ацетонитрильных растворов? Далее автор описывает использование различных растворителей для извлечения флавоноидов.

2. На с.105. автор пишет: «Наибольшее удерживание отмечено для рутина... Этот флавоноид характеризуется максимальным размером молекулы из рассматриваемых полифенолов и вероятно удерживается преимущественно на внешней поверхности, в отличие от кверцетина и дигидрокверцетина, которые могут адсорбироваться в мезопорах...». Однако, если рутин удерживается только на внешней поверхности, то скорее следует ожидать для него меньшего времени удерживания?

3. В табл. 4.7. не совсем понятно, каким образом рассчитывали коэффициент концентрирования, и для какого объема элюента он представлен.

4. Не совсем согласна с утверждением автора, что «...спектрофотометрия является неселективным методом анализа, т.е. не позволяет определять вещества в смеси с числом компонентов больше 3...».

Современные методы обработки данных, например, хемометрические алгоритмы, позволяют определять и большее число компонентов.

5. Неудачное название таблицы 5.4. «Аналитические характеристики разделения рутина (Rut) и кофейной кислоты...». Представлены характеристики определения, а не разделения.

6. Автор изучает разные варианты твердофазной экстракции, было бы интересно увидеть рекомендации, какой способ лучше выбрать в том или ином случае.

Сделанные замечания не являются принципиальными и не снижают общей положительной оценки диссертации. Все поставленные диссертантом исследовательские задачи выполнены, что видно по полученным результатам и нашло отражение в выводах. Содержание автореферата и опубликованных работ полностью отражает содержание диссертационной работы.

В целом, по представленной работе можно сделать следующее **заключение.**

Представленная диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, полученные в ходе исследования результаты вносят вклад в развитие теории инструментальных методов анализа, научное обоснование и разработку методов анализа и исследования, и представляют практический интерес для аналитического контроля агрохимикатов, что подтверждается публикациями в журналах, цитируемых международными базами Scopus, Web of Science, и апробацией полученных результатов на научных конференциях по аналитической химии и агрохимии.

**Научные положения**, выносимые на защиту, построены на корректном анализе экспериментальных результатов, а потому **являются научно обоснованными.** Выявленные закономерности подтверждены экспериментальными результатами и интерпретированы с учетом анализа литературных данных. Полученные автором экспериментальные результаты согласуются с основными теоретическими положениями, между собой и сопоставимы с данными других исследователей, где сопоставление возможно. Выводы и заключения являются логичными, последовательными и отражают суть проведенных исследований.

Диссертационная работа Завалюевой Алины Сергеевны «Концентрирование и разделение полифенольных соединений на упорядоченных кремнеземах SBA-15 в вариантах твердофазной экстракции и жидкостной хроматографии низкого давления» является завершенным научно-квалификационным исследованием, которое по актуальности решаемых задач, научной новизне, уровню обсуждения полученных результатов, научной и практической значимости соответствует паспорту специальности 1.4.2. Аналитическая химия (п. 7, п. 8, п. 14, п. 15) и удовлетворяет требованиям п. 9-11, 13-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор работы Завалюева Алина Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

*Согласна на включение моих персональных данных в аттестационное дело, их дальнейшую обработку и размещение в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет».*

Заведующий кафедрой аналитической химии и химической экологии Института химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», доктор химических наук (02.00.02 – Аналитическая химия), доцент

21 ноября 2025 г.

*Труф*

Русанова Татьяна Юрьевна

Почтовый адрес: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Тел.: +7-927-156-57-85

e-mail: tatyanaarys@yandex.ru

