

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.392.03,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФГБОУ ВО «САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО» МИНОБРНАУКИ РОССИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 25.12.2023 г., № 30

О присуждении Креховой Фирузе Миратовне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Эвтектические растворители как экстрагенты и среда для дериватизации в анализе пищевых продуктов и биологических жидкостей» по специальности 1.4.2. Аналитическая химия принята к защите 24.10.2023 г. (протокол заседания №21) диссертационным советом 24.2.392.03, созданным на базе ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» Минобрнауки России, 410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, утвержден приказом Минобрнауки РФ № 75-нк от 15.02.2013 г.

Соискатель Крехова Фируза Миратовна, 02 апреля 1995 года рождения.

В 2019 году соискатель окончила ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», в настоящее время проходит обучение в аспирантуре в Институте химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», работает ассистентом кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», Правительство РФ.

Диссертация выполнена на кафедре аналитической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», Правительство РФ.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор РАН Булатов Андрей Васильевич, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», профессор кафедры аналитической химии.

Официальные оппоненты:

Апями Владимир Владимирович, доктор химических наук, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», главный научный сотрудник кафедры аналитической химии;

Маркин Алексей Викторович, кандидат химических наук, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», доцент кафедры общей и неорганической химии, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, в своем положительном отзыве, подписанном доктором химических наук, зав. кафедрой аналитической химии, сертификации и менеджмента качества Сопиным Владимиром Федоровичем, указала, что: «...Автором не были сделаны выводы, акцентирующие внимание на аналиты, ... а также на выбранные объекты анализа... Автор ... не приводит сравнения свойств ионных жидкостей с эвтектическими растворителями... При определении сульфаниламидов в моче оказывало ли влияние возможное содержание белков в биологической жидкости? Для расчета повторяемости и внутрилабораторной воспроизводимости 3 параллельных определения ... не является достаточным числом измерений для оценки прецизионности метода. В работе встречаются единичные опечатки и неудачно сформулированные фразы... Диссертационная работа Креховой Фирузы Миратовны является завершенным научно-квалификационным исследованием, в котором содержатся новые методические решения, имеющие значение для развития методов жидкостной микроэкстракции, а также их автоматизации... Диссертация соответствует требованиям ... «Положения о присуждении ученых степеней», ... предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук...»

Соискатель имеет 12 опубликованных работ, включая 3 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК и библиографические базы данных Web of Science и Scopus, 9 статей в сборниках материалов конференций. Во всех работах Крехова Ф.М. участвовала в постановке задач, проведении эксперимента, обработке и интерпретации полученных результатов, и написании статей. Основные работы:

1. Shakirova F., Shishov A., Bulatov A. Automated liquid-liquid microextraction and determination of sulfonamides in urine samples based on Schiff bases formation in natural deep eutectic solvent media // *Talanta*. – 2021. – V. 234. – P. 122660.

2. Shakirova F., Shishov A., Bulatov A. Hydrolysis of triglycerides in milk to provide fatty acids as precursors in the formation of deep eutectic solvent for extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons // *Talanta*. – 2022. – V. 237. – P. 122968.

3. Shishov A., Shakirova F., Markova U., Tolstoy P., Bulatov A. A new hydrophobic deep eutectic solvent based on thymol and 4-(dimethylamino)benzaldehyde: Derivatization and microextraction of urea // Journal of Molecular Liquids. – 2022. – V. 353. – P. 118820.

На автореферат диссертации поступили 4 положительных отзыва из 2 организаций. Отзыв д.х.н., профессора кафедры аналитической химии МГУ имени М.В. Ломоносова Дмитриенко С.Г. – без замечаний. Отзыв д.х.н., вед. науч. сотр. кафедры аналитической химии МГУ имени М.В. Ломоносова Статкус М.А. – без замечаний. Отзыв к.х.н., доц. кафедры аналитической химии Санкт-Петербургского государственного химико-фармацевтического университета Зубакиной Е.А. – без замечаний. Отзыв д.х.н., профессора кафедры аналитической химии МГУ имени М.В. Ломоносова Шеховцовой Т.Н.: «Подпись к рис. 5 очень неудачно сформулирована. Все условия проведения экспериментов следует указывать в конце подписи... В табл. 6 ... приведено избыточное количество значащих цифр... Когда диссертант меняет фамилию в процессе выполнения работ, в списке его публикаций ... полагается в скобках указывать новую фамилию...».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетенцией в области аналитической химии, методов разделения и концентрирования, наличием публикаций по данной тематике.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

показана возможность *in situ* образования эвтектических растворителей на основе терпеноидов и жирных кислот, образующихся в результате щелочного гидролиза триглицеридов жирных кислот, для эффективного выделения и концентрирования неполярных аналитов из пищевых продуктов, содержащих жиры;

предложен подход к миниатюризации жидкостной микроэкстракции неполярных аналитов из пищевых продуктов в эвтектические растворители с применением импрегнированных мембран для снижения расхода реагентов в процессе пробоподготовки;

представлены реакции образования окрашенных оснований Шиффа при взаимодействии сульфаниламидов и мочевины с компонентами эвтектических растворителей (на основе тимола и 4-(диметиламино)бензальдегида/ванилина), которые нашли применение для микроэкстракционно-спектрофотометрического анализа;

разработан способ жидкостной микроэкстракции полярных аналитов из пищевых продуктов и биологических жидкостей, основанный на их дериватизации в присутствии компонентов эвтектического растворителя с последующем массопереносом окрашенных производных в фазу экстрагента;

разработан автоматизированный способ жидкостной микроэкстракции полярных аналитов из биологических жидкостей с предварительным образованием производных в присутствии компонентов эвтектического растворителя, обеспечивший повышение производительности и прецизионности анализа.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: доказана возможность *in situ* образования гидрофобных эвтектических растворителей на основе терпеноидов и жирных кислот, образующихся в результате щелочного гидролиза триглицеридов жирных кислот, входящих в состав пищевых продуктов;

показано наличие синергетического эффекта при микроэкстракции неполярных аналитов (ПАУ и хлорорганических пестицидов) в фазу гидрофобного эвтектического растворителя на основе природных терпеноидов и жирных кислот;

установлено образование оснований Шиффа при взаимодействии сульфаниламидов и мочевины с компонентами эвтектических растворителей (на основе тимола и 4-(диметиламино)бензальдегида/ванилина);

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов анализа, в том числе ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием, газовая хроматография с электронно-захватным и масс-спектрометрическим детектированием, ЯМР- и ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием, дифференциальная сканирующая калориметрия, масс-спектрометрия высокого разрешения.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны способы определения неполярных аналитов (полициклических ароматических углеводородов, хлорорганических пестицидов) в пищевых продуктах (сухое молоко, арахисовая паста) хроматографическими методами, включающие микроэкстракционное выделение аналитов в эвтектические растворители на основе природных терпеноидов и жирных кислот;

представлены способы определения полярных аналитов (сульфаниламидов, мочевины) в пищевых продуктах (сухое молоко) и биологических жидкостях (моча)

методом спектрофотометрии, включающие дериватизацию аналитов в среде эвтектического растворителя и микроэкстракцию производных;
создан автоматизированный способ спектрофотометрического определения сульфаниламидов в моче.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ достоверность полученных результатов подтверждается применением комплекса современных методов исследования, использованием научного оборудования, верифицированного по международным стандартам обеспечения единства измерений, обработкой полученных результатов методами математической статистики, а также отсутствием противоречий полученных результатов с опубликованными экспериментальными данными.

Личный вклад соискателя состоит в обсуждении цели и задач исследования, выборе и обосновании методик эксперимента, непосредственном его проведении, в участии во всех процедурах анализа и интерпретации полученных результатов, установлении закономерностей и формулировке выводов, написании статей и заявки на патент, подготовке и представлении докладов. В ходе защиты диссертации были озвучены следующие замечания и вопросы:

Официальный оппонент Апяри В.В.: «...Не удастся найти указаний на то, каким образом ... следует осуществлять измерение объема фазы экстракта... Нет оценки полноты щелочного гидролиза триглицеридов... Для случая экстракции хлорорганических пестицидов в эвтектические растворители ... значения коэффициентов синергизма рассчитывали как логарифм соотношения экспериментальной и аддитивной степени извлечения. Однако такой расчет ... не характеризует систему с термодинамической точки зрения, как ... коэффициент распределения... Вместо коэффициента распределения по какой-то причине использовали степень извлечения ... В таблицах с результатами анализа реальных объектов ... вместо доверительных интервалов ... приведены стандартные отклонения результатов ... Следовало бы указать в сносках к таблицам, какая конкретно величина характеризует интервальную погрешность ... Текст диссертации не лишен неточностей...».

Официальный оппонент Маркин А.В.: «...В эксперименте по сравнению экстрагирующей способности эвтектического растворителя с ментолом (рис. 33 диссертации) недостает сравнения с результатами для фазы чистых жирных кислот... Остается не ясным количественный состав полученной смеси на мембра-

не и соответствует ли он эвтектическому растворителю с соотношением реагентов, оптимальным для проведения экстракции... Следует привести собственные или литературные данные, подтверждающие возможность повышения селективности жидкостной микроэкстракции с применением мембран ...Любая концентрация гидроксида натрия в диапазоне от 0,5 до 4,0 моль/л обеспечивает полноту выделения пестицидов... Следует пояснить выбор 3,0 моль/л раствора гидроксида натрия ... Имеются расхождения в описании результатов ДСК фаз ЭР, жирных кислот и ментола в автореферате (стр. 9) и диссертации (рис. 25, стр. 61)... Следует перепроверить подписи к кривым на рисунке 25 диссертации ... В диссертации и автореферате присутствуют технические ошибки и неточности...».

Официальные оппоненты отметили, что высказанные замечания не снижают общего положительного впечатления о работе и имеют рекомендательный характер.

В процессе дискуссии выступили члены диссертационного совета: проф. Панкратов А.Н., проф. Штыков С.Н., проф. Ильин К.К., проф. Горячева И.Ю. Членами диссертационного совета были отмечены положительные стороны работы, критических замечаний высказано не было.

Соискатель Крехова Фируза Миратовна ответила на все вопросы, задаваемые ей в ходе заседания, согласилась с частью замечаний и привела собственную аргументацию относительно преимуществ эвтектических растворителей по сравнению с существующими экстрагентами и их стабильности в реакционной системе.

На заседании 25 декабря 2023 г. диссертационный совет принял решение присудить Креховой Ф.М. ученую степень кандидата химических наук за решение научной задачи, имеющей значение для развития методов жидкостной микроэкстракции, а также их автоматизации с применением избирательных, эффективных и экологически безопасных экстракционных систем.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 5 докторов наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия, участвовавших в заседании, из 20 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 15, против нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель диссертационного совета
Ученый секретарь диссертационного совета
25 декабря 2023 г.



Горячева Ирина Юрьевна

Русанова Татьяна Юрьевна