

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.101.16, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ» МИНИСТЕРСТВА
НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 18.06.2020 № 4

О присуждении Фалёву Данилу Ивановичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Скрининг и определение пентациклических тритерпеноидов в растительном сырье хроматографическими и масс-спектрометрическими методами» по специальности 02.00.02 – аналитическая химия принята к защите 28 января 2020 г., протокол заседания № 2, диссертационным советом Д 212.101.16, созданным на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования РФ, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, приказ о создании № 420-368 от 14.03.2008, о подтверждении полномочий № 714/НК от 02.11.2012 г.

Соискатель, Фалёв Данил Иванович, 1991 года рождения, в 2015 году окончил ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова» по специальности «Химия»; с 2016 г. по 2019 г. обучался в аспирантуре (очная форма) ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова»; работает инженером в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова» Министерства науки и высшего образования РФ.

Диссертация выполнена в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Северный (Арктический)

федеральный университет имени М. В. Ломоносова» Министерства науки и высшего образования РФ.

Научный руководитель – кандидат химических наук, доцент, Косяков Дмитрий Сергеевич, директор Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова».

Официальные оппоненты:

Платонов Игорь Артемьевич – доктор технических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия, профессор, заведующий кафедрой химии ФГАОУ ВО «Самарский государственный аэрокосмический университет им. С. П. Королёва (национальный исследовательский университет)»;

Темердашев Азамат Зауалевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – **ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»** (г. Москва) в своем положительном отзыве, подписанным чл.-корр. РАН, доктором химических наук, профессором кафедры аналитической химии химического факультета Шпигуном Олегом Алексеевичем и кандидатом химических наук, доцентом кафедры аналитической химии химического факультета Ставрианиди Андреем Николаевичем, указала, что диссертационная работа является завершённой научно-квалификационной работой по специальности 02.00.02 – аналитическая химия, в которой решены задачи, имеющие существенное значение для развития теоретических представлений и расширения сферы практического применения жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии с ионизацией при атмосферном давлении, развития методологии использования хроматографических и масс-спектрометрических методов в изучении состава растительных материалов. Работа соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 "О порядке присуждения ученых степеней", предъявляемым к диссертациям

на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Соискатель имеет 17 опубликованных работ, все по теме диссертации, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, отнесенных к Перечню ВАК РФ, 13 тезисов докладов в материалах международных и всероссийских конференций. В публикациях рассмотрены основные методические особенности скрининга и определения пентациклических тритерпеноидов хроматографическими и масс-спектрометрическими методами. Анализ литературных данных, экспериментальная часть работы выполнены соискателем, научная интерпретация результатов проводилась совместно с соавторами. Все работы выполнены в соавторстве. Соавторы согласны с характером изложения материалов публикаций в диссертационной работе.

Наиболее значимыми опубликованными работами являются:

1. Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков, Д.И. Фалёв. Определение тритерпеноидов коры березы методом жидкостной тандемной хроматомасс-спектрометрии // Масс-спектрометрия. 2013. № 4. С. 237–243.
2. Д.И. Фалев, Д.С. Косяков, Н.В. Ульяновский, Д.В. Овчинников, С.Л. Шестаков. Субкритическая экстракция пентациклических тритерпеноидов из коры березы // Известия Академии наук. Серия химическая. 2017. № 5. С. 875–881.
3. Е.А. Аникеевко, Э.Н. Рахматулина, Д.И. Фалев, О.Ю. Хорошев, Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков. Применение углеродных матриц для скрининга пентациклических тритерпеноидов в растительном сырье методом масс-спектрометрии МАЛДИ // Масс-спектрометрия. 2019. Т. 16, № 4. С. 275–283.
4. D.I. Falev, D.S. Kosyakov, N.V. Ul'yanovskii, D.V. Ovchinnikov. Rapid simultaneous determination of pentacyclic triterpenoids by mixed-mode liquid chromatography–tandem mass spectrometry // Journal of Chromatography A. 2020. Vol. 1609, N 460458. – P. 1–9.

На автореферат диссертации поступили 9 положительных отзывов.

В отзыве доктора химических наук, ГНС кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова Цизина Григория Ильича и кандидата химических наук, старшего научного сотрудника кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова Статкуса Михаила Александровича имеется замечание:

На с. 8 автореферата автор обсуждает экстрагирование аналитов растворителями при различных температуре и давлении, указывая, что «применение температур ... до 200 °С ... позволило добиться высоких степеней извлечения ПЦТТ ...», «наибольшую эффективность демонстрируют алифатические спирты ... позволяющие извлекать ПЦТТ практически количественно». Такие утверждения предполагают наличие информации об исходном содержании аналитов в образце – что позволит количественно оценить степень извлечения. Скорее всего, такой информации у автора не было. Следует это прокомментировать.

В отзыве доктора химических наук, профессора Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета Пономарева Дмитрия Андреевича имеется замечание:

Автор стремился в своей работе обеспечить максимальную скорость анализа (стр. 17 автореферата), однако каким образом это было достигнуто, в автореферате не раскрыто.

В отзыве кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук Покровского Олега Игоревича имеются замечания:

1. В число растворителей, исследованных при отработке способа извлечения ПЦТТ из растительного сырья методом жидкостной экстракции под давлением, не вошел толуол. Известно, что на некоторых предприятиях российской промышленности именно этот растворитель используют для извлечения ПЦТТ из коры березы, так как при атмосферном давлении он обеспечивает весьма высокую степень извлечения ПЦТТ. С чем связано отсутствие данного растворителя в перечне исследованных автором экстрагентов?

2. Вызывает вопросы приводимое автором объяснение снижения степени извлечения ПЦТТ с ростом температуры при их экстракции метанолом под давлением. Автор пишет, что это «объясняется снижением доступности ПЦТТ в тканях растения вследствие набухания последних». Каким образом набухание тканей растения в растворителе препятствует извлечению экстрактивных веществ? Обычно принято считать иначе.

3. Незначительный терминологический нюанс: представляется не совсем удачным названием «влияние состава подвижной фазы» для раздела, посвященного изучению зависимости удержания ПЦТТ на фазе Acclaim Mixed-Mode WAX-1 от доли ацетонитрила в подвижной фазе. Строго говоря, остальные подразделы этой части исследования тоже относятся к влиянию состава подвижной фазы, поскольку ионная сила и рН задаются составом ПФ.

В отзыве кандидата химических наук, ведущего научного сотрудника Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук Борисова Романа Сергеевича имеются замечания:

1. Автор абсолютно верно отмечает, что «наличие интерференций со стороны традиционных для МАЛДИ матриц в низкомолекулярной области спектра» затрудняет использование этого метода для детектирования пентациклических тритерпеноидов (с. 9, абз. 3). Поэтому переход к углеродному нанопокрытию позволяет решить эту проблему и облегчить пробоподготовку. Однако не вполне понятно, насколько такой метод может действительно называться матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией: не следует ли его назвать поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией?

2. В Табл.4 автор приводит оптимизированные параметры активации ионов для их детектирования в режиме МЗР. Вместе с тем, помимо приведенных величин, для указанных режимов желательно привести выходы выживания и, что конечно менее важно, энергии центра масс.

В отзыве кандидата химических наук, доцента, ведущего научного сотрудника лаборатории химии растительных биополимеров ФГБУН

Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лаверова РАН Бровко Ольги Степановны имеется замечание:

В автореферате было бы полезно более четко сформулировать рекомендации по области применения разработанных методик, какая из них рекомендуется для решения тех или иных практических задач.

В отзыве доктора химических наук, заведующего лабораторией Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук Бермешева Максима Владимировича имеется замечание дискуссионного характера:

При разработке первичного скрининга методом МАЛДИ (а вернее ПАЛДИ) диссертант ограничился способом прямого анализа соединений, некоторые из которых обладают низкой эффективностью ионизации из-за своей малой полярности. Хотелось бы порекомендовать в дальнейшем опробовать для этих целей дополнительно еще и дериватизационные подходы, в частности, с введением фрагмента с фиксированным зарядом, что значительно бы увеличило чувствительность этого масс-спектрометрического метода.

В отзыве кандидата химических наук, доцента, заведующей лабораторией кафедры химии ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» Павловой Ларисы Викторовны имеются вопросы:

1. Проводилась ли апробация разработанных методик в производственных лабораториях?

2. При изучении экстракции в субкритических условиях не проведено сравнение влияния полярности растворителей на изменение извлечения ПЦТТ при различных температурах.

3. Каким образом набухание растений влияет на извлечение целевых компонентов при давлении в 100 атмосфер и температуре 200°C?

В отзыве кандидата химических наук, доцента Института химии СПбГУ Бессоновой Елены Андреевны имеются вопросы:

1. Исследуемые ПЦТТ относятся к различным классам органических соединений, сильно различаются по полярности, однако для их выделения методом субкритической экстракции предлагается одинаковые условия. Как вы можете это объяснить? Есть ли какая-нибудь корреляция между растворителем, используемым в качестве экстрагента, и определяемыми соединениями?

2. Как проводилась подготовка образцов для МАЛДИ? Было ли обнаружено влияние матрицы пробы (матричный эффект) при анализе растительных экстрактов?

3. Какие углеродные нанопокртия использовались в качестве матриц для МАЛДИ и проводилось ли их сравнение? Чем обусловлен выбор в качестве катионирующего агента хлорида лития?

В отзыве кандидата химических наук, доцента кафедры «Газопереработка, водородные и специальные технологии» ФГБОУ ВО «Самарский государственный университет» Никитченко Натальи Викторовны замечания отсутствуют.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетентностью в области научных исследований, выполненных соискателем, и подтверждается сферой их профессиональной деятельности, наличием публикаций в данной сфере, в том числе профильных монографий и статей в соответствующих рецензируемых журналах, а также их согласием выступить в качестве ведущей организации и официальных оппонентов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны:

– методика определения десяти пентациклических тритерпеноидов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии – тандемной масс-спектрометрии;

– методика экспрессного определения десяти тритерпеноидов методом жидкостной хроматографии на сорбенте со смешанным механизмом удерживания – тандемной масс-спектрометрии;

предложены:

– способ экстракционного извлечения пентациклических тритерпеноидов из растительного сырья;

– подходы к быстрому обнаружению и полуколичественному определению пентациклических тритерпеноидов методами жидкостной хроматографии - тандемной масс-спектрометрии и МАЛДИ масс-спектрометрии;

доказана:

– возможность определения пентациклических тритерпеноидов в растительном сырье хроматографическими и масс-спектрометрическими методами;

введены:

– методики скрининга пентациклических тритерпеноидов методами хроматографии и масс-спектрометрии;

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказаны

– возможность определения и скрининга пентациклических тритерпеноидов в растительном сырье в широком диапазоне концентраций

применительно к проблематике диссертации результативно использованы методы жидкостной экстракции под давлением, высокоэффективной жидкостной хроматографии – тандемной масс-спектрометрии и МАЛДИ масс-спектрометрии;

изложены

– подходы к оптимизации пробоподготовки растительного сырья, основанного на жидкостной экстракции под давлением;

раскрыты

– особенности скрининга проб биомассы растений для идентификации пентациклических тритерпеноидов и их производных;

– особенности разделения пентациклических тритерпеноидов на обращенной неподвижной фазе и неподвижной фазе со смешанным механизмом удерживания;

изучены:

– влияние природы экстрагента, температуры и условий извлечения пентациклических тритерпеноидов из растительного сырья;

– закономерности удерживания тритерпеноидов различных классов в условиях жидкостной хроматографии на неподвижной фазе со смешанным механизмом удерживания;

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

разработаны и внедрены в практику исследований:

– методики скрининга и определения пентациклических тритерпеноидов в растительном сырье;

– способ извлечения пентациклических тритерпеноидов из растительного сырья;

определены:

– метрологические характеристики методик определения основных пентациклических тритерпеноидов;

создана

– аналитическая схема хромато-масс-спектрометрического определения основных пентациклических тритерпеноидов в растительном сырье;

представлены

– особенности ионизации тритерпеноидов в условиях химической ионизации при атмосферном давлении;

– особенности лазерной десорбции/ионизации тритерпеноидов в условиях МАЛДИ масс-спектрометрии;

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ использовано сертифицированное современное научное оборудование, стандартные образцы веществ, обоснованы калибровки, проведен сопоставительный анализ полученных результатов с данными стандартизированных методик, показана правильность результатов исследования;

теория базируется на современных подходах хроматографического и масс-спектрометрического определения тритерпеноидов, согласуется с опубликованными по теме диссертации теоретическими и экспериментальными данными;

использовано сравнение авторских и литературных данных, полученных ранее другими исследователями по рассматриваемой теме;

идея базируется на анализе теоретических и экспериментальных данных и обобщении современных подходов в хроматографическом и масс-спектрометрическом анализе растительного сырья;

установлено, что полученные в ходе выполнения работы результаты, коррелируют с данными независимых источников по тематике, относящихся к области скрининга и определения аналитов в растительном сырье;

использованы современные базы хроматомасс-спектрометрических данных, компьютеризированные методики сбора и обработки экспериментальных данных.

Личный вклад соискателя состоит в участии соискателя на всех этапах процесса: анализе литературных данных по способам извлечения пентациклических тритерпеноидов из растительного сырья и их определению хроматографическими и масс-спектрометрическими методами; непосредственном участии соискателя в получении данных и научных экспериментах при разработке способа извлечения тритерпеноидов из растительного сырья методом жидкостной экстракции под давлением и разработке методов и подходов к скринингу и определению данных соединений методами МАЛДИ масс-спектрометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии – тандемной масс-спектрометрии; обработке и интерпретации полученных экспериментальных данных; личном участии соискателя в апробации результатов исследования; подготовке основных публикаций по выполненной работе.

На заседании 18 июня 2020 года диссертационный совет принял решение присудить Фалёву Данилу Ивановичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 7 докторов наук по специальности защищаемой диссертации, участвующих в заседании, из 21 человека, входящего в состав совета, проголосовали: за – 17, против – нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель диссертационного совета

д-р хим. наук, профессор



З.А. Темердашев

Ученый секретарь диссертационного совета

канд. хим. наук, доцент

Н.В. Киселева

18.06.2020