

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Д.М.Мазура «Установление структуры органических соединений в индивидуальном виде и смесях современными методами масс-спектрометрии», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 - Органическая химия и 02.00.02 - Аналитическая химия

Диссертационная работа Д.М.Мазура посвящена разработке способов применения различных масс-спектрометрических методов для установления структуры широкого круга аналитов.

Актуальность направления исследований диссертанта обусловлена как изученными объектами, так и использованными для выполнения работы методами. Многообразие синтезируемых целевым образом или формирующихся в ходе тех или иных превращений в промышленной переработке или окружающей среде органических соединений огромно. Поэтому и потребность в разработке методов для установления их строения велика. Немаловажным является и тот факт, что многие из этих соединений присутствуют в сложных смесях и подвержены воздействию биотических и абиотических факторов, приводящих к различным реакционным процессам и изомеризации. Эти факторы существенно усложняют решение указанной задачи и требуют привлечения широкого диапазона доступных комбинированных масс-спектрометрических методов. Такие комбинации должны с одной стороны, сочетаться с широким набором способов разделения компонентов пробы, а с другой - обеспечивать структурную информативность получаемых данных. В свете сказанного актуальность диссертационной работы соискателя не вызывает сомнений.

Степень обоснованности, достоверности и новизны научных положений, выводов, рекомендаций и заключений. Достоверность полученных ре-

зультатов подтверждается применением комплекса современных физико-химических методов исследования, получением воспроизводимых экспериментальных данных, не противоречащих современным научным представлениям и закономерностям. Полученный массив масс-спектральных данных низкого и высокого разрешения квалифицированно обработан. На основе его анализа сделаны оригинальные выводы об основных направлениях фрагментации аналитов различного строения. Обширное исследование возможности применения масс-спектрометрии для обнаружения и идентификации компонентов природных матриц позволило диссертанту как разработать новые методические приемы пробоподготовки и обработки полученных масс-спектральных данных, так и обнаружить ранее неизвестные экотоксиканты. Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сделанных в работе, подтверждается публикациями соискателя в рецензируемых научных журналах и докладами на международных и всероссийских научных конференциях. Основные положения и выводы, представленные в диссертационной работе, не вызывают сомнений.

Значимость результатов диссертационной работы для науки и практики. Научная значимость работы заключается в развитии общих представлений о закономерностях фрагментации ионов изученных соединений в условиях различных масс-спектрометрических методов и методов индуцирования соударений, а также фундаментальных основ обработки массивов масс-спектральных данных для обзорного анализа сложных смесей органических соединений. Разработанные автором методики могут быть использованы для обнаружения, идентификации и количественного определения различных экотоксикантов в природных матрицах, а проведенное картирование территории Москвы по широкому набору вредных веществ - для решения задач предотвращения загрязнения окружающей среды.

Общая характеристика диссертационной работы. Диссертационная работа Д.М.Мазура построена традиционно и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка ли-

тературы, включающего 136 источников. Материал диссертационной работы изложен на 149 страницах, содержит 83 рисунка и 19 таблиц.

Собственным результатам автора предшествует обстоятельный литературный обзор, состоящий из трех разделов. В нем подробно описаны современные подходы к целевому и нецелевому анализу экотоксикантов, а также особенности использованных в работе масс-спектрометрических методов. Критический литературный обзор вполне обосновывает выбор темы диссертационной работы.

Вторая глава работы посвящена описанию условий и процедур пробоподготовки, проведения экспериментов, режимов работы оборудования и использованных в работе реагентов и расходных материалов.

В третьей главе автор излагает результаты работы. Первая часть этой главы содержит сведения об установлении строения изомерных соединений с помощью различных масс-спектрометрических методов. Автором обнаружены и описаны региоспецифические процессы фрагментации пиперидинов в условиях ионизации электронами. В тех же условиях, но уже с привлечением квантово-химических расчетов, изучены перегруппировочные процессы N-арилциклопропанкарбоксамидов в N-арилпирролидиноны-2. Не меньший интерес представляют и результаты использования масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением и tandemной масс-спектрометрии для изучения изомеризации 1,2,3-тиадиазолов и 1,2,3-триазолов в газовой фазе.

Вторая часть третьей главы посвящена использованию газохроматомасс-спектрометрии с ионизацией электронами для целевого и обзорного анализа крайне интересной природной матрицы - снега. Автором показано, что снег выступает в роли некоторого подобия «сорбента», который собирает широкий круг экотоксикантов. Проведенные исследования с одной стороны позволили обнаружить и идентифицировать большой набор различных органических соединений, а с другой - выявить свойственные такому традиционному подходу недостатки. Их преодолению и посвящены остальные разделы третьей главы,

где диссертант развивает методические подходы к пробоподготовке и использованию современных масс-спектрометрических и хроматографических методов для увеличения информативности и достоверности получаемых данных. Автором ярко продемонстрированы возможности масс-спектрометрии высокого разрешения при установлении структуры неизвестных компонентов смесей и преимущества использований двумерной газовой хроматографии для их разделения. Особо стоит отметить разделы 4.4.2.1 и 4.4.2.2, ценные не только полученными научными результатами, но и своей методической направленностью на преодоление широко распространенной ошибки пользователей современных масс-спектрометрических систем, которые пренебрегают ручной интерпретацией масс-спектров. Крайне интересны результаты применения и нового варианта ионизации в тлеющем разряде, который позволил установить молекулярные массы ряда аналитов. Несомненным преимуществом работы является привлечение к анализу масс-спектрометрии сверхвысокого разрешения на основе ИЦР-ПФ и ИЭР. Диссертантом показано, что именно использование дополняющих друг друга масс-спектрометрических методов обеспечивает комплексную характеристику компонентов сложных матриц.

В целом работа представляет собой завершенное оригинальное научное исследование, тематика которого и полученные результаты соответствуют заявленным специальностям 02.00.03 - Органическая химия и 02.00.02 - Аналитическая химия. Основное содержание диссертации опубликовано в десяти статьях в журналах, индексируемых в международных базах данных. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Замечания и вопросы по диссертационной работе не носят принципиального характера, а относятся, скорее, к редакторской правке:

1. При описании фрагментации изомерных 4-аминопиперидин-3-олов и 3-аминопиперидин-4-олов автор не затрагивает механизм образования иона с m/z 171 (стр.59, стр. 61) , который, очевидно, возникает в ходе региоспеци-

фичных процессов и, что особенно интересно, с нарушением четно-электронного правила.

2. На схемах фрагментации 1,2,3-тиадиазолов и 1,2,3-триазолов в условиях ИЭР и ДИС в случае протнированных и депротонированных молекул отмечено место локализации заряда (стр.74, 75, 77), при этом никаких объяснений причин такой локализации не представлено.
3. При обсуждении фрагментации пропокситолуола (стр. 106), автор ошибочно пишет, что образование иона с m/z 108 связано с протеканием перегруппировки Мак-Лафферти. На самом деле данный процесс протекает в результате четырехчленной перегруппировки.
4. В разделе 4.5 автор указывает, что для дифференциации олефина и спирта, в виду близости их масс-спектров, понадобилось использование двумерной газовой хроматографии (стр.113). Однако регистрация этих масс-спектров проводилась в диапазоне, в который не попал характеристичный для первичных спиртов ион с m/z 31. Этот факт и явился причиной ошибочной идентификации по базе данных.
5. Отнесение масс-спектра неизвестного соединения к трис(1-хлор-2-пропил)фосфату (стр.119) выглядит несколько сомнительно: аналогичный масс-спектр будет иметь и трис(3-хлорпропил)фосфат.

Высказанные замечания не затрагивают сути проведенного исследования и не противоречат сделанным в работе выводам и выносимым на защиту положениям.

Таким образом, можно заключить, что по объему теоретических и экспериментальных исследований, их актуальности, научной новизне и практической значимости диссертация Д.М.Мазура полностью соответствует требованиям и отвечает критериям, установленным в п.2 «Положения о порядке присуждения ученых степеней в Московском государственном университете им. М.В.Ломоносова», утвержденного Ректором Московского государственного университета им.М.В.Ломоносова 27 октября 2016 г., предъявляемым к диссер-

тациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор, Мазур Дмитрий Михайлович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 - Органическая химия и 02.00.02 - Аналитическая химия.

Доцент кафедры органической
химии факультета ФМиЕН РУДН,
к.х.н.

Роман Сергеевич Борисов

Дата 23 сентября 2017 г.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов» (РУДН)
117198 Москва, улица Миклухо-Маклая, д. 6
тел. (495)955-0869
e-mail: borisov@ips.ac.ru

Подпись руки Р.С.Борисова удостоверяю:

Ученый секретарь Ученого совета РУДН,
д.ф.-м.н., проф.



В.М.Савчин