



УТВЕРЖДАЮ
Первый проректор
«МИРЭА-Российский технологический
университет»

д.х.н. проф Н.И. Прокопов

« 27 » февраля 2026 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА-Российский технологический университет «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники» на диссертационную работу Терентьева Андрея Геннадьевича на тему «Новые возможности метода масс-спектрометрии отрицательных ионов с резонансным захватом электронов для структурно-аналитических исследований органических соединений», представленной на соискание на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2. «Аналитическая химия»

Актуальность темы диссертационной работы

Несмотря на большие, постоянно расширяющиеся возможности современной масс-спектрометрии, и широкого разнообразия современного парка масс-спектрометрических приборов, ряд важных аналитических задач весьма трудно поддается решению в рамках этого инструментального метода, который во многих случаях является единственно применимым. Поэтому необходимость существенного расширения аналитических возможностей масс-спектрометрического метода путем более эффективного применения уже известных разновидностей масс-спектрометрии и связанной с этим разработкой новых или усовершенствованием существующих приборов является очень актуальной.

Одной из таких разновидностей масс-спектрометрического метода, широко известных в научных кругах физиков и химиков-аналитиков, но редко применяемых для решения практических задач, является метод масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов (МС ОИ РЗЭ).

В диссертационной работе Терентьева А.Г. проведено комплексное исследование метода масс-спектрометрии отрицательных ионов с резонансным захватом электронов при исследовании различных классов органических соединений на квадрупольном масс-спектрометре. В диссертационной работе демонстрируются преимущества использования метода масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов для получения аналитической информации о структуре исследуемых соединений, особенно имеющих в своей структуре электроноакцепторные группы, показаны примеры практического использования метода МС ОИ РЗЭ при идентификации органических соединений, что позволяет проводить идентификацию более эффективно.

Исходя из этого, решаемые в представленной работе задачи являются актуальными, научно значимыми и имеют большую ценность как с точки зрения фундаментальных исследований, так и с точки зрения практической значимости.

Новизна научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Разработан способ регистрации двумерных масс-спектров ОИ, полученных резонансным присоединением электронов, на квадрупольных масс-спектрометрах, охватывающий все резонансные области исследуемых веществ, для получения новой аналитической информации о структуре соединений при проведении анализа сложных многокомпонентных смесей.

Представлено описание процессов фрагментации молекулярных отрицательных ионов, полученных на квадрупольном масс-спектрометре при резонансном захвате электронов низких энергий, следующих классов соединений: фосфатов, фосфонатов, пирофосфатов, тиодигликолей, хлорфенолов, нитротолуолов, нитроэфиров и отдельных соединений других классов (более 100 веществ). Установлены характерные ионы и оптимальная энергия захватываемых электронов для получения качественных и информативных масс-спектров.

Разработан алгоритм прогнозирования МС ОИ некоторых классов фосфорсодержащих органических соединений и показана его высокая эффективность: при сравнении экспериментального масс-спектра ОИ с базой данных рассчитанных масс-спектров по алгоритмам сравнения Identity и Similarity показатели прямого и обратного поиска находятся в пределах от 750 до 990 единиц, что доказывает работоспособность созданного алгоритма и высокую аутентичность созданной базы данных МС ОИ.

Сочетанием методов МС ЭИ ПИ и МС ОИ РЗЭ разработан способ идентификации: V-газов (наиболее токсичного класса боевых отравляющих веществ, относящихся к полужидким органическим соединениям), реализованный на одном приборе – хроматомасс-спектрометрическом комплексе.

На основе комплементарного применения методов МС ОИ РЗЭ и МС ЭИ ПИ решена задача определения числа углеродных атомов в каждой О-алкильной цепи в молекулах полиэфиров фосфорных кислот: $(XP(O)(OR)(OR'))$, $P(O)(OR)(OR')(OR'')$, где $X = Cl, R, R', R''$ – алкильные радикалы, а также в молекулах тетраалкилпирофосфатов – проблема, не имеющая к настоящему моменту общего решения даже при совместном использовании нескольких спектральных методов (ИК, ЯМР, МС ЭИ ПИ).

Данные результаты важны как для теоретического понимания процессов фрагментации молекулярных отрицательных ионов, так и для решения прикладных задач по идентификации органических соединений.

Теоретическая и практическая значимость результатов и выводов диссертационной работы

Теоретическая значимость работы состоит в том, что полученные в работе данные об образовании и фрагментации отрицательных ионов при резонансном захвате электронов могут быть полезны для развития теоретических представлений в области термодинамики ионов в газовой фазе, химической физики, физической химии, квантовой химии, химической кинетики. На основе всестороннего анализа теоретических

положений образования масс-спектров отрицательных ионов, полученных экспериментальных данных обоснована целесообразность использования данного метода в аналитических лабораториях для идентификации органических соединений. Показано, что совместное использование методов масс-спектрометрии положительных ионов электронной ионизации и МС ОИ РЗЭ значительно повышает эффективность и достоверность идентификации.

Практическая значимость работы состоит в том, что:

Разработан и реализован на серийном масс-спектрометре способ резонансного захвата электронов веществ, позволяющий проводить эффективную генерацию отрицательных ионов в режиме МС ОИ РЗЭ с охватом всех резонансных областей электронного захвата исследуемого соединения. На основе этого способа разработано устройство питания катода масс-спектрометра переменным током для периодической вариации энергии эмитируемых электронов, которое дает возможность записи масс-спектров ОИ за короткое время одновременно во всех резонансных областях и получения таким образом максимальной аналитической информации. Использование устройства может быть положено в основу общей методики обнаружения и серийного анализа органических соединений.

Показано, что аналитическая информация, получаемая методом МС ОИ РЗЭ, кардинально отличается от данных, полученных другими аналитическими масс-спектральными методами, и при комплексном их использовании расширяет возможности и повышает надежность идентификации.

Создана база данных экспериментальных масс-спектров отрицательных ионов (БД МС ОИ) органических веществ, содержащая более 100 записей, а также база данных спрогнозированных масс-спектров четырех классов: гомологов зарина, V-газов, а также хлорфосфатов).

Разработаны: способ идентификации органических соединений при совместном применении данных газовой хроматографии, МС ЭИ ПИ и МС ОИ РЗЭ; способ идентификации V-газов, позволяющий устанавливать в молекулах данных соединений количество атомов углерода O-алкильного радикала и алкильного радикала, связанного с атомом фосфора.

Разработан способ определения числа углеродных атомов в каждой O-алкильной цепи в молекулах полиэфиров фосфорных кислот: $(XP(O)(OR)(OR'))$, $P(O)(OR)(OR')(OR'')$, где $X = Cl$; R, R', R'' – алкильные радикалы; а также в молекулах тетраалкилпирофосфатов.

Разработано, создано и апробировано устройство по сохранению работоспособности источника электронов (катода) масс-спектрометра, позволяющее значительно продлить ресурс катода при работе в режиме генерации и регистрации отрицательных ионов, полученных при малых энергиях захватываемых электронов.

Степень обоснованности и достоверности результатов, научных положений, выводов и рекомендаций

Обоснованность научных положений и достоверность результатов исследования подтверждаются: соответствием полученных результатов и выполненных расчетов исследованиям, проводимым в других организациях; использованием современного, верифицированного, поверенного оборудования; большим объемом экспериментальных

данных, положенных в основу выявленных закономерностей фрагментации, данными статистической обработки и хорошей воспроизводимостью результатов экспериментов, соответствием экспериментальных данных теоретическим положениям метода МС ОИ РЗЭ.

Апробация результатов работы проведена на большом количестве всероссийских и международных конференциях. Все защищаемые положения и основные результаты диссертационной работы опубликованы в ведущих научных журналах и прошли критическую оценку рецензентов.

Оценка содержания

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка цитируемой литературы из 273 наименований и 1 приложения. Основная часть работы изложена на 214 страницах, содержит 80 рисунков и 14 таблиц.

Во введении описаны цели и задачи, обоснована актуальность исследования и значимость полученных результатов.

В первой главе рассмотрены: кратко методы ионизации веществ, применяемые в масс-спектрометрии, история метода МС ОИ РЗЭ и задачи, которые решают с его помощью, применяемое в настоящее время оборудование, указаны достоинства метода, причины, по которым метод не нашел широкого практического применения, сформулированы общие задачи исследования.

Вторая глава посвящена адаптации серийного квадрупольного масс-спектрометра для работы методом МС ОИ РЗЭ. Представлено описание полезной модели, созданной для сохранения работоспособности катода при ионизации электронами с низкими энергиями. Представлены результаты калибровки энергий ионизирующих электронов по калибровочным веществам: бензол и углекислый газ. На примере изомеров хлорфенола доказана резонансная природа происхождения зарегистрированных на квадрупольном масс-спектрометре отрицательных ионов.

Третья глава посвящена исследованию фрагментации молекулярных ОИ различных классов органических соединений: дитиодигликолей, моно-, диалкилзамещенных хлорфосфатов, триалкилфосфатов, галогенсодержащих фосфонатов, тетраалкилпирофосфатов, нитроароматических веществ, нитроэфиров, некоторых бициклопентанов и других веществ, определению характерных ионов, энергий резонансов исследуемых соединений.

В четвертой главе рассмотрены и проанализированы наиболее важные для любого аналитического метода характеристики: воспроизводимость данных и чувствительность. Там же проведено сравнение экспериментальных данных с результатами квантово-химических расчетов. Представлен разработанный автором алгоритм прогнозирования масс-спектров отрицательных ионов некоторых классов фосфорсодержащих органических веществ, показана его высокая эффективность.

Пятая глава содержит данные о характеристиках разработанного устройства для работы с электронами низких энергий методом МС ОИ РЗЭ на квадрупольном масс-спектрометре и результатах его испытаний. Также в главе представлены данные, подтверждающие хорошую межприборную воспроизводимость МС ОИ РЗЭ.

Шестая глава посвящена рассмотрению возможностей практического применения метода МС ОИ РЗЭ для получения дополнительной информации о

структурах соединений: эффективное различение стереоизомеров, определение молекулярной массы веществ по данным двух методов анализа: МС ОИ РЗЭ и «классической» масс-спектрометрии, а также получение другой аналитической информации. В этой же главе обобщены особенности проведения анализа методом масс-спектрометрии отрицательных ионов при получении аналитических данных на серийном одностадийном масс-спектрометре квадрупольного типа.

В приложении приведены в табличной форме МС ОИ исследованных в работе веществ.

В заключении сформулированы основные результаты и приведены обобщения в соответствии с поставленными целями и задачами диссертационной работы.

Степень завершенности диссертации

Диссертация Терентьева А.Г. представляет собой завершенную научно-квалификационную работу по актуальной теме. Все поставленные цели достигнуты, а задачи выполнены в полном объеме. Результаты имеют приоритетный характер и важны как для развития теоретических представлений в области термохимии ионов в газовой фазе, химической физики, физической химии, квантовой химии, химической кинетики, так и для решения прикладных аналитических задач по идентификации органических соединений при работе в аналитических лабораториях. Показано, что совместное использование методов масс-спектрометрии положительных ионов электронной ионизации и МС ОИ РЗЭ значительно повышает эффективность и достоверность идентификации.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации

Автореферат отражает основные научные и практические положения диссертации. В автореферате диссертации изложены основные идеи и выводы диссертации, указан личный вклад автора в проведенные разработки и исследования, степень новизны и практическая значимость приведенных результатов исследований. Представленные в автореферате материалы соответствуют результатам и выводам, сделанным в диссертации.

Публикация основных результатов

Основное содержание диссертационной работы отражено в 19 статьях, опубликованных в рецензируемых отечественных и зарубежных научных журналах, более 20 тезисах докладов на Российских и международных конференциях, в 2 патентах РФ на полезную модель и 3 патентах РФ на изобретение, 3 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ, 2 свидетельства о государственной регистрации баз данных.

Соответствие паспорту научной специальности

Содержание диссертации соответствует следующим пунктам направлений исследований паспорта научной специальности 1.4.2 «Аналитическая химия» в части: п. 2. (Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.)); п. 3. (Аналитические приборы); п. 10. (Анализ органических веществ и материалов).

Рекомендации по использованию результатов диссертации

Результаты диссертации рекомендуются к использованию в аналитических лабораториях организаций, специализирующихся на идентификации органических соединений, а также в учебно-исследовательских целях для подготовки специалистов.

Замечания по диссертации

Отмечая достоинства диссертационной работы, ее практическую значимость и научную новизну, следует указать на некоторые спорные положения и высказать замечания.

1. Регистрация молекулярных ионов является важным моментом при идентификации органических соединений. Известно, что при понижении энергии ионизирующих электронов можно добиться существенного увеличения интенсивности пика молекулярного иона. Можно ли считать метод МС ОЭ РЗЭ аналогом предлагаемого вышеуказанного способа?
2. Чем автор может объяснить выявленные особенности при работе методом МС ОИ РЗЭ, указанные на странице 177 диссертации?
3. В п. 4 практической значимости диссертационной работы указано, что создана база данных масс-спектром четырех классов (гомологов зарина, V-газов, хлорфосфатов) Непонятно проводилась ли верификация полученных масс-спектров в каких-либо организациях?
4. В работе рассматривается нижний предел обнаружения методом МС ОИ РЗЭ на примере нитротолуолов. Было бы желательно в работе расширить список веществ по определению нижнего предела обнаружения и сравнению его с методом масс-спектрометрии положительных ионов электронной ионизации.
5. В диссертационной работе упоминается ссылка на базы данных масс-спектров NIST-2014 (источник 190). При этом существуют более новые базы данных. Чем обосновано использование NIST-2014?
6. При том, что язык изложения материала в целом грамотный и ясный, в тексте диссертации имеются отдельные грамматические и стилистические ошибки. В некоторых случаях используется английское обозначение осей на графиках.

Заключение по диссертации

Диссертация представляет собой завершенную научно-квалификационную работу на актуальную тему. Замечания не затрагивают положений и выводов диссертации. Объем и качество представленных результатов свидетельствуют о глубоком понимании сложных физическо-химических процессов и подтверждают высокую научную квалификацию диссертанта.

Диссертационная работа на тему «Новые возможности метода масс-спектрометрии отрицательных ионов с резонансным захватом электронов для структурно-аналитических исследований органических соединений» является завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком уровне, в которой изложены новые научно-обоснованные решения по внедрению метода МС ОИ РЗЭ в практику работы аналитических лабораторий, так как применение метода МС ОИ РЗЭ, использование разработанных способов идентификации, основанных на использовании данных двух методов: МС ПИ ЭИ и МС ОИ РЗЭ существенно повышает достоверность проводимых исследований, уменьшает количество применяемых аналитических приборов, имеющие важное значение для развития исследований в

области физико-химических методов анализа, и, соответственно, развития отечественной аналитической химии в Российской Федерации и соответствует всем требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД, а ее автор, Терентьев Андрей Геннадьевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2. «Аналитическая химия».

Доклад по диссертационной работе Терентьева Андрея Геннадьевича на тему: «Новые возможности метода масс-спектрометрии отрицательных ионов с резонансным захватом электронов для структурно-аналитических исследований органических соединений» был заслушан, обсуждён и одобрен на заседании кафедры аналитической химии имени И.П. Алимарина (Протокол № 7 от 12 февраля 2026 года).

Отзыв подготовили:

ученый секретарь кафедры аналитической химии имени И.П. Алимарина,
старший преподаватель

Елена Валерьевна Миронова

Заведующий кафедрой аналитической химии
имени И.П. Алимарина,

д.х.н. Игорь Александрович Родин

«16» февраля 2026 г.

Сведения о составителях отзыва

Тел: +7 (499) 600-80-80 доб. 31979
E-mail: Rodin@mirea.ru

Сведения о ведущей организации

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА-Российский технологический университет»
Индекс, почтовый адрес: 119454 г. Москва, проспект Вернадского, дом 78
Рабочий e-mail, рабочий телефон mirea@mirea.ru, +7 495 434-92-87
Контактное лицо: Прокопов Николай Иванович, первый проректор «МИРЭА-Российский технологический университет»
Подписи Е.В. Мироновой и И.А. Родина заверяю

Подпись д.х.н. Родина И.А., Мироновой Е.В.
заверяю
зам. первого проректора РХТУ им. Д.И. Менделеева