

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по стратегическому
развитию, науке и инновациям
федерального государственного
автономного образовательного
учреждения высшего образования
«Белгородский государственный
национальный исследовательский
университет»



Скрипникова Е.В.

«14» октября 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Актуальность исследования

Интерес к природным полифенольным соединениям природного происхождения является тенденцией последних лет в науке, поскольку они, в отличие от синтетических веществ, не имеют непредсказуемого последствия. Многие из них в составе сложных смесей давно использовались в традиционных народных медицинах, что позволяет расширить базу биологически активных веществ, не прибегая к сложным и часто экологически неблагоприятным технологиям органического синтеза. Биосинтез необходимых веществ в природе сопровождается биосинтезом большого числа сопутствующих соединений, поэтому использование человеком этих соединений требует технологий очистки от балластных соединений. Важным способом отделения целевых соединений из многокомпонентных смесей является твердофазная экстракция с последующей флэш-хроматографией. Но в данных технологиях определяющими качеством разделения являются сорбенты, их сорбционная емкость и селективность к сорбции веществ близкого строения. В этом отношении объекты исследования в настоящей работе – мезопористые силикагели со структурированными мезопорами выгодно выделяются огромной удельной поверхностью, обеспечивающую эффективность сорбции. Их синтез в условиях получения

«молекулярных отпечатков» позволит существенно изменить селективность разделения, что и определяет бесспорную актуальность настоящего исследования.

Научная новизна

Автором впервые разработан способ синтеза мезопористых силикагелей с молекулярными отпечатками кверцетина и дигидрокверцетина. При этом установлено влияние температуры синтеза, концентрации флавоноидов в исходных растворах, что позволило добиться максимальной полноты извлечение флавоноидов.

Разработаны критерии оценки сорбционных свойств мезопористых силикагелей на основе анализа ИК-спектров валентных колебаний силоксановых групп силикагелевой матрицы. Смещение максимума полос этих колебаний в область меньших волновых чисел предложено автором к использованию для оценки структурированности.

Представлены результаты влияния содержания воды в ацетонитрильных растворах на сорбцию и последующее извлечение полифенольных веществ. Только в качестве пожелания автору на дальнейшую работу и развитие тематики учесть возможность сорбции по механизму гидрофильной сорбции на *in situ* генерированному на поверхности силикагеля обогащенного водой слоя.

Показано, что использование параметра эффективности CE позволило повысить полноту извлечения и коэффициентов концентрирования флавоноидов с близкой структурой из модельных растворов, обеспечивая точность и правильность определения аналитов. При этом достигается максимальная степень использования сорбционной емкости упорядоченных аналогов SBA-15 в динамических условиях, особенно для упорядоченных кремнеземов с молекулярными отпечатками аналита в силикагелевой матрице.

Показана возможность использования полученных упорядоченных силикагелей в пробоподготовке для селективного извлечения, очистки и концентрирования флавоноидов в новых вариантах твердофазной экстракции: в матричном твердофазном диспергировании; в дисперсионной твердофазной экстракции.

Показана высокая эффективность упорядоченном кремнеземе с молекулярными отпечатками в спектрофотометрическом определении близких по свойствам полифенольных веществ в многокомпонентных смесях после предварительного разделения компонентов пробы на потенциального аналита.

Наиболее значимые результаты

К наиболее значимым результатам данной работы можно отнести получение и высокую эффективность аморфных силикагелей со структурированием мезопор, усиленных эффектом молекулярных отпечатков.

Для настоящей работы это - не простой вопрос, поскольку полученные следствия *a priori* не очевидно, поскольку темплат, крайне малорастворимый в воде может находиться внутри мицелл структурообразующего компонента. И удивительно, что его добавление привело к нужному результату. В данном случае под примененным автором термином «структурированность», возможно, следует предполагать не традиционное для силикагелей или кристаллических SiO_2 чередование кремнекислородных тетраэдров: «... вершиной вниз – вершиной вверх – вершиной вниз – вершиной вверх ...», а у двух соседних тетраэдров вершиной вверх – для образования двух водородных связей с одной молекулой сорбата с двумя орто-гидроксильными группами.

Важным является также и подробное описание синтеза довольно новых структурированных мезопористых силикагелей (обязательное требование к серьезным работам) для получения аналогичных материалов в других лабораториях.

Можно предполагать, что потенциальным развитием данной работы может быть концентрирование акцента на исследование сорбции аналитов по механизму гидрофильной хроматографии, которая должна привести к высокой степени разделения агликонов флавоноидов и их гликозидов.

Вопросы и замечания.

1. Сорбция полифенольных соединений на силикагеле обычно эффективна из растворов в *n*-гексане с полярными добавками. Почему авторы выбрали вариант сорбции из водных растворов с органическими модификаторами?
2. Общее замечание: напомним, что в химии имеется раздел, называемый кристаллохимией. В нем однозначно определены понятия гексагональных, тетрагональных и др. структур кристаллических тел. Этот термин не применим к аморфным структурам. Поэтому в характеристике мезопористых силикагелей следует использовать термин «гексагональный» с осторожностью. Например, допустимо: мезопористые аморфные силикагели имеют гексагональное расположение цилиндрических мезопор.
3. Метод динамического рассеивания света хорош для сферических частиц, а насколько он приемлем для мицелл с цилиндрическим строением?
4. Как удаляли сорбированную на силикагеле воду и как контролировали этот процесс, если по литературным данным для этого может потребоваться до 500°C?
5. На поверхности полностью гидроксильированного силикагеля по литературным данным содержится 4.8 силанольных групп на 1 нм². Получали ли Вы такую характеристику для синтезированных Вами сорбентов?

6. К способу определения хроматографической эффективности, использованному в работе необходимо относиться с осторожностью – он применим только для сорбции в области изотермы Генри.
7. Для сравнения сорбции на различных сорбентах желательнее приводить данные в пересчете не на 1 г, а на 1 м².

В работе обнаружены и неудачные выражения, среди которых:

1. Стр. 15: «...Неупорядоченность традиционных силикагелей может приводить к недостаточной воспроизводимости...». Это спорное утверждение, поскольку обычный силикагель – традиционный и эффективный сорбент при правильном использовании.
2. Стр. 17 « ... и присутствию полифенольных групп ...» - таких групп в химии нет.
3. Стр. 32 «...Поверхность кремнеземов образована силоксановыми и силанольными группами ...» Лучше, например: Поверхность кремнеземов содержит силоксановые и силанольные...».
4. Стр. 34 «...Модификация наноструктурированного оксида кремния группами С18 способствует реализации распределительного механизма удерживания аналитов...» В этом случае может быть как адсорбционный, так и абсорбционный механизм сорбции.

Однако, обнаруженные недостатки не снижают положительного восприятия выполненной работы, написанной в целом логично и хорошим языком.

Достоверность и обоснованность научных положений и выводов диссертации Завалюевой А.С. обеспечены использованием современных методов исследования. Полученные результаты прошли достаточную апробацию на Всероссийских и Международных конференциях.

Материалы диссертации изложены в 5 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в Scopus, из них 3 статьи, индексируемых в Web of Science.

Диссертация Завалюевой А. С. изложена на 191 странице, содержит 57 рисунков и 35 таблиц. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы, включающего 210 наименований.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.2. Аналитическая химия, в частности, п. 7 Теория и практика пробоотбора и пробоподготовки в аналитической химии, п. 8 Методы маскирования, разделения и концентрирования, п. 14 Анализ природных веществ, п. 15 Анализ лекарственных препаратов.

Считаем, что диссертация Завалюевой Алины Сергеевны «Концентрирование и разделение полифенольных соединений на

упорядоченных кремнеземах SBA-15 в вариантах твердофазной экстракции и жидкостной хроматографии низкого давления удовлетворяет требованиям п. 9-11, 13-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития методов пробоподготовки для последующего определения полифенольных соединений в фармацевтических препаратах и растительном сырье. Автор работы, Завалюева Алина Сергеевна, достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

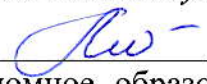
Отзыв рассмотрен и утвержден на расширенном заседании кафедры общей химии института фармации, химии и биологии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» «18» октября 2025 г., протокол № 3.

Отзыв составил профессор кафедры общей химии института фармации, химии и биологии, доктор химических наук (05.11.11 - хроматография и хроматографические приборы), профессор

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

 Дейнека Виктор Иванович
Заведующая кафедрой общей химии института фармации, химии и биологии, доктор химических наук (02.00.15 - Кинетика и катализ), профессор

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

 Лебедева Ольга Евгеньевна
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»

Почтовый адрес: 308015, Белгородская область, г. Белгород, ул. Победы, д. 85.

Тел. +7 (4722) 30-12-11

e-mail: info@bsuedu.ru

