

УТВЕРЖДАЮ

про ректора по НИР
ФГБОУ ВПО "Самарский
государственный университет"



Крутов А.Ф.

2015 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

ФГБОУ ВПО "Самарский государственный университет" о диссертационной работе Васильевой Светланы Юрьевны на тему "Равновесная сорбция α -токоферола на модифицированном клиноптилолите", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Общая характеристика работы

Диссертационная работа выполнена в ФГБОУ ВПО "Воронежский государственный университет".

Диссертация включает введение, пять глав и перечень цитируемой литературы. Работа изложена на 137 страницах машинописного текста и содержит 46 рисунков, 22 таблицы, библиографию из 164 наименований.

Диссертационная работа представляет собой логично выстроенное и завершенное научное исследование физико-химических закономерностей сорбции α -токоферола на модифицированном кислотой и метилхлорсиланами клиноптилолите и выявление факторов, определяющих селективность сорбции.

По объему и структуре работа соответствует требованиям ВАК России, предъявляемым к диссертациям, представленным на соискание степени кандидата наук.

Актуальность темы

Одной из важных задач физико-химии сорбционных процессов является установление закономерностей сорбции биологически активных веществ (БАВ) на неорганических сорбентах. В настоящее время выполнен значительный объем теоретических и экспериментальных исследований селективной сорбции БАВ на сшитых полиэлектролитах. Перспективность применения одного из представителей алюмосиликатов, клиноптилолита, в биотехнологии, а также в качестве матрицы для закрепления лекарственных

препаратов и витаминов, обусловлено его микромезопористой структурой, высокими сорбционными свойствами, возможностью целенаправленно изменять его структурные характеристики и гидрофильно-гидрофобный баланс в процессе химической модификации без изменения его кристаллической структуры.

Поэтому диссертационная работа Васильевой С.Ю., направленная на установление физико-химических закономерностей сорбции α -токоферола на клиноптилолите модифицированном кислотой и метилхлорсиланами и выявление факторов, определяющих селективность сорбции, является актуальной.

Основные научные результаты:

1. Определены условия и проведена модификация кислотно-активированного клиноптилолита триметилхлорсиланом и диметилдихлорсиланом.

2. Установлены закономерности равновесной сорбции α -токоферола на кислотно-активированном и модифицированном триметилхлорсиланом и диметилдихлорсиланом клиноптилолите. Показано, что сорбцию α -токоферола определяют стадии монослойного закрепления α -токоферола на активных центрах и образования ассоциатов в мезопористых участках сорбента. Дана оценка термодинамическим характеристикам монослойного закрепления α -токоферола на кислотно-активированном клиноптилолите.

3. Выявлено влияние структурных характеристик и природы реакционных центров модифицированного сорбента, полярности растворителя и температуры на селективность сорбции α -токоферола.

Научная новизна полученных результатов состоит в следующем:

1. Установлено, что поверхностная модификация кислотно-активированного клиноптилолита метилхлорсиланами протекает в результате замещения протона изолированной силанольной группы на метилсиланы и проявляется в изменении природы сорбционных центров, уменьшении проницаемости и увеличении гидрофобности сорбента.

2. Показано, что сорбция α – токоферола из разбавленных растворов с максимальной вероятностью описывается моделью Ленгмюра. Монослойное закрепление α – токоферола на кислотно-активированном клиноптилолите протекает на изолированных силанольных группах, участвующих в образовании водородной связи с фенольным гидроксилом и с кислородом хроманового кольца α -токоферола. Образование монослоя α -токоферола на силилированном клиноптилолите определяют дисперсионные

взаимодействия между алкильными группами модификатора и изопреноидными группами α -токоферола. Формирование ассоциатов α -токоферола в мезопорах сорбента обусловлено взаимодействиями между изопреноидными радикалами α -токоферола.

3. Доказано, что силилирование поверхности кислотного активированного клиноптилолита приводит к уменьшению селективности сорбента к α -токоферолу, обусловленного стерическим фактором.

4. Определены и обоснованы противоположные по направлению изменения в зависимости селективности кислотного активированного и модифицированного метилхлорсиланами клиноптилолита к α -токоферолу от природы растворителя. При возрастании полярности растворителя наблюдается увеличение сродства кислотного активированного клиноптилолита к α -токоферолу. Эффективность сорбции α -токоферола на силилированном клиноптилолите увеличивается при переходе к менее полярному растворителю.

5. Выявлена высокая селективность кислотного активированного клиноптилолита к α -токоферолу из этанольного раствора при температуре 295 К.

Степень обоснованности научных положений и выводов

Достоверность результатов, полученных в работе определяется использованием комплекса современных физико-химических методов анализа: ИК и УФ спектроскопии, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, конкурентной адсорбции воды и толуола по процедуре Вейткампа, рентгенофазового анализа и динамической термогравиметрии. Показана воспроизводимость результатов исследования.

Практическое значение результатов

Полученные экспериментальные данные могут быть использованы при выборе рациональных условий в технологии выделения и концентрирования биологически активных веществ. На основе комплексного исследования влияния различных факторов на селективное взаимодействие химически модифицированного клиноптилолита, рекомендованного в качестве энтеросорбента, и α -токоферола предложен и обоснован способ селективного выделения и концентрирования альфа-токоферола из растительных масел. Новизна способа подтверждена патентом на изобретение РФ.

Публикации

Автореферат и опубликованные работы отражают основные положения диссертации. Результаты работы достаточно полно представлены в журналах, рекомендованных ВАК (7 статей): Журнал физической химии (1 статья), Российские нанотехнологии (1 статья), Коллоидный журнал (1 статья), Известия ВУЗов. Химия и химическая технология (2 статьи), Сорбционные и хроматографические процессы (2 статьи), а также в сборниках трудов Международных и Всероссийских конференций и 1 патент на изобретение РФ.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты исследований С.Ю. Васильевой могут быть полезны для научных и высших учебных заведений: Московского государственного университета им. Ломоносова, Института высокомолекулярных соединений РАН, Самарского государственного университета, а также в иных организациях, занимающихся исследованиями в области сорбции биологически активных веществ.

Общие замечания

1. Чем обоснован выбор клиноптилолита для сорбции α -токоферола, если он в нативном состоянии не сорбирует этот жирорастворимый витамин?

2. На рис. 4.3 и 4.21 диссертации (рис. 9 и 10 автореферата) даны схемы механизма мономолекулярной адсорбции α -токоферола на поверхности кислотного-активированного и силилированного клиноптилолита, из которых следует, что ориентация молекул этого природного ПАВ в обоих случаях практически горизонтальная. Так как величины удельных поверхностей этих сорбентов известны, то проводились ли расчеты посадочных площадок S_1 молекул с целью определения их ориентации в плотном монослое?

3. Полученные автором изотермы сорбции как на кислотном-активированном, так и силилированном клиноптилолите (рис. 4.7, 4.9, 4.16, 4.17) имеют по два горизонтальных плато. С чем связано наличие второго плато на изотермах?

4. На наш взгляд, в работе недостаточно убедительно обосновано влияние полярности растворителя на равновесные характеристики адсорбции α -токоферола на кислотном-активированном и силилированном клиноптилолите.

5. В тексте диссертации, а также в выводах 4, 5, 6 используется понятие селективности. Как правило, для определения селективности применяют

вещество сравнения. Что подразумевает автор, когда использует термин «селективность»?

6. На стр. 93 диссертации величина W (г/дм³) из уравнения (4.9) ошибочно названа удельным объемом сорбента, тогда как она имеет размерность плотности. Учитывает ли величина W объем внутренних пор?

7. В таблицах 4.6, 4.7 диссертации и в таблице 2 автореферата приведены равновесные константы адсорбции – K_L , имеющая размерность дм³/ммоль, и безразмерная константа K' . Соответствуют ли обе константы ленгмюровской модели адсорбции?

8. В работе встречаются ошибки, например, пунктуационные на стр. 5 (в цели работы), стр. 104 (в наименовании п. 4.4), стр. 85 (“изопреноидный” вместо “изопреноидный”).

Оценка качества оформления работы

Диссертация написана грамотным научным языком, оформлена с использованием большого набора первичных экспериментальных данных и иллюстративного материала. Выдержана логическая последовательность изложения: обзор литературы, описание объектов и методов исследования, экспериментальные данные, обсуждение результатов и выводы. Обзор литературы дает полное представление о современном состоянии выбранного направления исследований.

Заключение

Сделанные выше замечания не могут изменить общую положительную оценку работы, направленную на решение важной научной проблемы: исследование сорбционных свойств неорганических сорбентов по отношению к биологически активным веществам на примере природного цеолита клиноптилолита.

Диссертационная работа Васильевой С.Ю. отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям. Материалы диссертации достаточно полно представлены 7 опубликованных статьях, 1 патенте РФ и опробированы на всероссийских и международных конференциях. Полученные результаты полностью соответствуют заявленным в работе целям и задачам. Содержание автореферата отражает основные идеи и выводы диссертации.

Диссертационная работа Васильевой С.Ю. представляет законченную научно-квалификационную работу и соответствует паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия, согласно которому в диссертации изучены сорбенты на основе нативного, кислотно-активированного и


силилированного природного цеолита клиноптилолита, установлены закономерности сорбционных явлений на межфазных границах этих сорбентов в органических средах, предложены механизмы процессов сорбции в широком интервале концентраций α -токоферола.

В диссертационной работе Васильевой С.Ю. содержится решение задачи, имеющей важное теоретическое и практическое значение, она вносит существенный вклад в физическую химию сорбционных явлений в части установления взаимосвязи между геометрической структурой и химией поверхности сорбента, особенностями влияния среды и закономерностями равновесной сорбции. По актуальности поставленной задачи, новизне и практической значимости полученных результатов диссертационная работа Васильевой С.Ю. "Равновесная сорбция α -токоферола на модифицированном клиноптилолите" полностью соответствует требованиям "Положения о присуждении ученых степеней" (утв. постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г.), предъявляемым к диссертациям, представленным на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает присуждения искомой степени по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Отзыв по диссертационной работе и автореферату Васильевой С.Ю. "Равновесная сорбция α -токоферола на модифицированном клиноптилолите" рассмотрен и одобрен на заседании кафедры физической химии и хроматографии Самарского государственного университета 05 марта 2015 г. (протокол №9).

Отзыв составлен:

Доктор химических наук, профессор

Кафедры физической химии и хроматографии  А.В. Буланова

Доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой
физической химии и хроматографии

 Л.А. Онучак

Онучак Людмила Артемовна – зав. кафедрой физической химии и хроматографии ФГБОУ ВПО «Самарский государственный университет», доктор химических наук, профессор
443011 г. Самара, ул. Академика Павлова, д. 1
(846)3345447, onuchak@samsu.ru

