

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Корабельниковой Екатерины Олеговны «Равновесие, кинетика и динамика сорбции флавоноидов упорядоченными кремнийсодержащими и полимерными материалами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность темы исследования

Природные биологически активные вещества в отличие от синтетических соединений не обладают непредсказуемым последствием и представляют особый интерес для создания функциональных продуктов питания с высокой антиоксидантной функцией. Но такие соединения синтезируются в растениях в сложной матрице, многие компоненты которой следует отделять от них по различным причинам для получения эксплуатационно приемлемых концентратов. Одним из важнейших способов очистки органических соединений от сопутствующих примесей является твердофазная экстракция, основной объект которой – высокоэффективный не только по сорбционной емкости и по селективности сорбции, но и по кинетическим параметрам сорбент. Прогресс в современной науке в конструировании сорбентов основан на двух направлениях – на создании высокоупорядоченных мезопористых кремнеземов и сверхсшитых полистиролов. Эти два типа сорбентов (и технологии их создания) могут рассматриваться как своеобразный прорыв в сорбционных технологиях, причина чему – необычно высокая удельная поверхность в комбинации с улучшенной доступностью сорбционных центров. Например, обычные (привычные) катионообменные смолы (типа КУ-2-8) в несколько раз превышают природные глины по катионообменной емкости (в пересчете на 1 г сорбента), но оказываются практически непригодными (в отличие от глин) для технологий сорбционной очистки антоцианов вследствие чрезвычайно медленных процессов сорбции-десорбции. Следует отметить, что удельная поверхность построенных на глинах сорбентов в разы меньше удельной поверхности исследованных в настоящей работе сорбентов. При этом работ по исследованию равновесий, кинетики и динамики сорбции различных природных соединений в научной литературе не так много, а сведения о сорбции флавоноидов весьма ограничены, что определяет актуальность работы Корабельниковой Е.О.

Общая характеристика диссертации

Диссертация включает введение, четыре главы и список цитируемой литературы. Работа изложена на 150 страницах машинописного текста и содержит 45 рисунков, 26 таблиц, библиографию из 202 наименований, а также список сокращений и условных обозначений.

Во **Введении** приводится обоснование постановки целей и задач исследования. Отмечаются преимущества новых типов сорбентов по сравнению с традиционно использовавшимися для экстракции флавоноидов. Далее указана научная новизна полученных в исследовании результатов,

констатировавших энергетическую гомогенность поверхности мезопористых сорбентов и гетерогенность – для сверхсшитых полистиролов с одной стороны и улучшенные кинетические характеристики сорбционных процессов как следствие структурированности сорбентов – с другой стороны. Наконец, указывается практическая значимость исследованных сорбентов, как обладающих повышенной сорбционной емкостью, что позволяет уменьшить расходы растворителей на очистку, разделение и концентрирование флавоноидов, хотя можно было бы отметить и сокращение временных затрат, что также важно для интенсификации соответствующих производств.

Глава 1 «Обзор литературы» содержит ряд важнейших для восприятия представленной работы сведений. Начинается обзор с информации по строению некоторых типов флавоноидов и краткой информации об их распространенности в природе и о некоторых практически важных проявлениях биологической активности. Затем следует обзор известных методов выделения флавоноидов, включая методы экстракции из нативного растительного материала, традиционно используемых для сорбции флавоноидов сорбентов (с рассмотрением механизмов, отвечающих за сорбцию). В последующем разделе приводится краткая история создания мезопористых сорбентов и особенности их строения, обеспечивающие очень высокую удельную поверхность полученным материалам, результаты опубликованных материалов по исследованию сорбционной способности исходных мезопористых кремнеземов и продуктов химической модификации их поверхности. При этом подчеркивается немногочисленность работ по сорбции флавоноидов, что лежит в основе поставленной в диссертации цели. Наконец, приводится обзор методов и теоретико-эмпирических подходов для определения равновесных характеристик сорбции и кинетических закономерностей сорбции соединений на материалах различного порового строения. Из большого числа известных уравнений адсорбции для использования при анализе экспериментальных данных, полученных в результате проведенных экспериментов, автор выделяет подход и уравнение Ленгмюра, а также уравнения Фрейндлиха и Брунауэра-Эммета-Теллера, позволяющих анализировать параметры многих типов изотерм адсорбции, что свидетельствует об уверенном владении диссертантом знаниями по этому разделу физической химии. При рассмотрении и выборе эмпирических моделей кинетических аспектов процесса сорбции диссертант использует традиционный подход, предполагающий разделить массоперенос сорбата в объеме раствора, внешне- и внутри-диффузионные процессы, и, собственно, кинетику сорбции на активных центрах сорбента (неудачно названную химической реакцией сорбата с поверхностными группами сорбента). Диссертантом в данном разделе продемонстрировано уверенное владение математическими технологиями обработки данных, используемых в настоящее время в работах по аналогичной тематике, позволяющих в рамках допущений моделей дифференцировать лимитирующие стадии процесса

сорбции веществ. В целом, несмотря на очень широкий диапазон рассматриваемых в обзоре вопросов, материал изложен достаточно компактно и информативно.

В **Главе 2 Объекты и методики исследования**, во-первых, приведена необходимая информация по строению и важным для исследования физико-химическим свойствам использованных в работе флавоноидов. Во-вторых, приводится информация по химическому составу, базовым свойствам использованных сорбентов – полимерных, включая сверхсшитые полистирольные, и по силикагелевым (в том числе и с мезопористой структурой и с дополнительной химической функционализацией). Далее приводятся методики, использованные при выполнении исследований, включающие электронную спектроскопию, примененную при установлении равновесных параметров сорбции (метод переменных концентраций) и кинетических параметров (по методу ограниченного объема). Для характеристики химически модифицированных сорбентов применена техника ИК-спектроскопии, метод низкотемпературной сорбции азота – для расчета удельной поверхности и порового распределения. Наконец, приведен алгоритм статистической обработки полученных результатов, позволяющий убедиться в достоверности полученных в диссертации выводов. В целом содержимое данной главы свидетельствует о достаточно высоком и современном экспериментальном уровне выполненного исследования.

Глава 3 посвящена исследованию равновесия и кинетики сорбции кверцетина материалами различной природы. На основе анализа изотерм сорбции шести различающихся по химическому составу и по морфологии образцов сорбентов установлено, что изотермы сорбции кверцетина на силикагеле и на гелевом АВ-17-8 (содержащем четвертичные аммониевые группы в ионных парах с хлорид-ионом) описываются уравнением Ленгмюра. Но для сорбции кверцетина на мезопористом силикагеле МСМ-41, на продукте его силилирования ММет и на сверхсшитом полистироле (не имеющем ионных групп) изотерма сорбции относится к изотермам II-го типа, что по мнению автора, указывает на полислойный характер сорбции. Изотермы сорбции кверцетина на бипористом сверхсшитом сорбенте MN-102 (для которого зачем-то автором подчеркивается его ионный характер, хотя для сред с высоким содержанием ацетонитрила диссоциация сорбатов маловероятна) и на начальном участке изотермы сорбции кверцетина на MN-202 (не имеющем ионных групп) лучше описываются уравнением Фрейндлиха – уравнением сорбции для сорбентов с выраженной энергетической гетерогенностью сорбционных центров. Автор приводит объяснение найденным особенностям на основе баланса полярных, дисперсионных и π - π -взаимодействий. Автор приходит к выводу о том, что именно полярные взаимодействия являются определяющим фактором в высокой сорбционной емкости АВ-17-8 и MN-102, при этом преимущество второго из них обусловлено именно структурированностью и большей доступностью сорбционных центров. Необычный для незамещенного

мезопористого силикагеля вывод о повышенной роли дисперсионных взаимодействий автор подтверждает известными выводами других исследователей о большей гидрофобности поверхности силикагеля в МСМ-41 по сравнению с традиционными пористыми силикагелями, основанный на различной поверхностной концентрации силанольных групп. Можно отметить, что при сопоставлении результатов пересчета параметров равновесной сорбции в случае предполагаемой полислойной адсорбции (для сорбентов МСМ-41, ММет и MN-202) константа равновесия образования второго слоя оказывается примерно одинаковой для всех сорбентов, что является лучшим подтверждением справедливости такого предположения.

Исследование кинетических закономерностей сорбции кверцетина однозначно подтвердило большую эффективность структурированных сорбентов, позволяющих достичь равновесия за существенно меньшее время по сравнению с гелевым сорбентом АВ-17-8 и традиционным неупорядоченным силикагелем. Автор выделяет сорбент MN-102, сочетающий высокую сорбционную емкость и высокую скорость массообменных процессов. Использование автором известных различных математических моделей позволило выявить лимитирующие стадии для всех исследованных образцов. Так, в случае АВ-17-8 определяющей стадией является внутренняя диффузия, кинетика сорбции кверцетина мезопористыми силикагелями и структурированными сверхсшитыми полистиролами осуществляется в смешанном режиме, неплохо описываясь в рамках теории сорбции псевдопервого порядка, а для сорбции на силикагеле наилучший результат дает использование уравнения Еловича.

Глава 4 «Сорбция флавоноидов в динамических условиях» отличается от предыдущих тем, что в ней исследуется сорбция не только кверцетина, но и еще двух флавоноидов различной природы: (+)-катехина и нарингина, -флавоноида, содержащего гликозидный фрагмент, характерный для многих природных флавоноидов. Такой набор сорбатов использован для оценки не только закономерностей динамической сорбции, но и селективности сорбции флавоноидов различного строения. Показано, что принципиальное значение в данном случае имеет растворитель, замена которого позволяет изменить селективность процесса концентрирования. С другой стороны, дифференциация свойств сорбентов возможна за счет химического модифицирования поверхности сорбентов, так, мезопористый упорядоченный силикагель, обладающий большей гидрофобностью по сравнению с традиционным силикагелем, предпочтительнее в концентрировании и разделении флавоноидов различных классов. И наоборот, введение полярных групп в сверхсшитые полистиролы позволяет также резко увеличить сродство сорбента по отношению к флавоноидам. Диссертантом в данной главе продемонстрировано уверенное владение математическими подходами, традиционно используемыми при исследовании кинетики и динамики сорбции, в результате которого определены основные закономерности процессов, что позволило выбрать

рациональные условия сорбции флавоноидов в динамическом режиме: в квазиравновесном при использовании ММет – при извлечении и разделении кверцетина, (+)-катехина и нарингенина из ацетонитрильных растворов; - режиме, в котором реализуется традиционная техника твердофазной экстракции. Показана перспективность использования сорбента MN-102, показавшего наивысшую селективность по отношению к сорбции флавоноидов.

Целью диссертационной работы являлось установление физико-химических закономерностей многостадийного процесса сорбции флавоноидов мезопористыми кремнийсодержащими и структурированными сверхсшитыми полистиролами. Для достижения поставленной цели предполагалось решение нескольких задач, включающих определение равновесных характеристик сорбции, выяснение вклада различных стадий суммарного процесса сорбции выбор рациональных условий сорбции флавоноидов. Поставленные задачи в представленной к защите диссертации решены полностью и цель достигнута.

Научная новизна работы определяется выбором инновационных сорбентов - получены новые сведения о равновесных и кинетических параметрах сорбции кверцетина на двух типах перспективных сорбентов – на мезопористых силикагелях (включая вариант с химическим модифицированием поверхности) и на сверхсшитых полистиролах (также включая введение полярных функций). Показано, что эффективность исследованных сорбентов связана не только с их высокой удельной поверхностью, но и с благоприятными для незатрудненной диффузии условиями сорбции на структурированных сорбентах. Прямым подтверждением научной значимости данной работы, свидетельствующим о ее новизне и высоком научном уровне, является то, что она была поддержана (и успешно выполнена) Федеральной Целевой Программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 годы и Минобрнауки России по Соглашению № 14.577.21.0111 от 22 сентября 2014 г.

Достоверность и обоснованность результатов исследования и сделанных выводов в представленном исследовании была обеспечена за счет использования современных технологий проведения эксперимента при получении данных, за счет использования корректных приемов статистической обработки. Выводы были основаны на анализе полученных данных с использованием известных теоретических моделей современного уровня развития физической химии в разделах равновесие и кинетика сорбционных процессов поэтому не вызывают сомнения.

Практическая значимость связана с возможностью и перспективностью использования исследованных в работе сорбентов для выделения важнейших природных биологически активных флавоноидов - веществ, обладающих необходимой в современном мире антиоксидантной функцией для противостояния оксидативному стрессу.

Основные выводы и результаты исследования достаточно полно представлены в журналах, рекомендованных ВАК (7 статей), а также в тезисах докладов Международных и Всероссийских конференций (7 публикаций).

Замечания по диссертационной работе:

1. В работе обнаружены неудачные выражения: такие как, например, «...Учет равновесных и кинетических параметров сорбции будет определять развитие процесса...» (стр.4). «...демонстрируют неидеальную сорбцию на поверхности с неравноценными...» (стр.6), «Структурированность ... и наличие функциональных групп, способствующих снижению конкурентной сорбции растворителя», (стр.6), «...различной картиной метилирования, гидроксילирования» (о флавоноидах), и др. Неудачны использованные во всей работе термины «реакция» об физической адсорбции сорбатов, «закрепление» того же сорбата на поверхности» и ряд других.

2. Если сравнивать сорбенты вообще, то приведение результатов сорбции на 1 г сорбента оправдано. Однако, для сравнения, например, силикагеля обычного с мезопористым силикагелем такое сравнение некорректно - для сопоставления гидрофильности (или гидрофобности) поверхности в этом случае следовало бы приводить данным к единице удельной поверхности.

3. «Для кверцетина характерно наличие двух максимумов поглощения – при длинах волн 254 нм и 368 нм (375 нм в этаноле), отвечающих хромофорным группировкам кольца В и А, соответственно... (стр.49)» - Не совсем корректно, речь должна идти о локализации переходов на двух различных фрагментах (полосы I и II), захватывающих дополнительные сопряженные хромофоры и в обратном порядке.

4. Степень извлечения и коэффициенты распределения кверцетина (Табл.3.2) или чего бы то ни было зависят от положения системы на изотерме сорбции и постоянны только в области Генри, поэтому необходимо указывать условиях получения данных в таблице.

5. Используемые в работе условия напоминают условия для гидрофильной хроматографии (HPLC), общепринятый механизм в которой – абсорбция аналитов пленкой полярной жидкости, образовавшейся *in situ* на поверхности сорбента (к рассуждениям в предпоследнем абзаце на стр.92).

Заключение

Сделанные замечания не снижают в целом итоговую оценку содержательной части работы, и большей частью являются пожеланием их учета в дальнейшей работе Корабельниковой Е.О. Представленная к защите работа является актуальным исследованием, выполненном на высоком экспериментальном и научном уровне. Считаю, что диссертационная работа Корабельниковой Е.О. является оригинальным и законченным научно-квалификационным исследованием, представляющим собой значительный вклад в развитие знаний в области равновесия и кинетики сорбционных

процессов. Проведенные в диссертации исследования и полученные результаты важны как для фундаментальных, так и прикладных аспектов физической химии сорбентов и сорбционных процессов.

Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. Работа базируется на достаточном числе исходных данных, примеров и расчетов. Она написана доходчиво, грамотно и аккуратно оформлена. По каждой главе и работе в целом сделаны четкие выводы.

Соответствие содержания диссертации указанной специальности

Диссертация Е.О. Корабельниковой «Равновесие, кинетика и динамика сорбции флавоноидов упорядоченными кремнийсодержащими и полимерными материалами» соответствует заявленной специальности 02.00.04 – физическая химия.

Соответствие содержания автореферата содержанию диссертации

Автореферат Е.О. Корабельниковой соответствует тексту диссертационной работы на тему «Равновесие, кинетика и динамика сорбции флавоноидов упорядоченными кремнийсодержащими и полимерными материалами».

Заключение о соответствии работы требованиям ВАК

Диссертационная работа Корабельниковой Е.О. «Равновесие, кинетика и динамика сорбции флавоноидов упорядоченными кремнийсодержащими и полимерными материалами» полностью отвечает п.9 «Положения о порядке присуждения 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, несомненно, заслуживает присуждения искомой степени по специальности 02.00.04 – физическая химия.

«22» сентября 2015 г

Официальный оппонент
Доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры общей химии
ФГАОУ ВПО «Белгородский
государственный национальный
исследовательский университет»

 Дейнека В.И.

Почтовый адрес:
308015, г. Белгород, ул. Победы, 85
E-mail: deineka@bsu.edu.ru
Тел.: (4722) 30-11-50

