

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации Корабельниковой Екатерины Олеговны

“Равновесие, кинетика и динамика сорбции флавоноидов упорядоченными кремнийсодержащими и полимерными материалами”,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.04 – Физическая химия

Важным этапом в развитии современных сорбционных методов, включая различные варианты хроматографии, является поиск и изучение свойств высокоселективных сорбентов, с помощью которых удаётся разделить близкие по свойствам соединения. Особую актуальность эта задача приобретает в случае сорбции полифункциональных природных соединений (в частности, флавоноидов и их аналогов), поскольку выделение и разделение этой группы веществ осуществляется из многокомпонентных растворов, полученных из сложных по составу растительных объектов. Анализ современного состояния проблемы сорбционного концентрирования, разделения и выделения этой группы веществ показывает низкую эффективность большинства традиционных сорбентов, что обусловлено как явлениями конкурентной сорбции с молекулами растворителя, так и диффузионными затруднениями массопереноса объёмных молекул природных соединений в неоднородных пористых материалах. Наиболее вероятным путём решения этой проблемы представляется применение высокоупорядоченных сорбентов, характеризующихся рядом уникальных структурных и физико-химических свойств поверхности: наличие надмолекулярного дальнего порядка, возможность химического модифицирования с целью варьирования гидрофильно-гидрофобного баланса, узкое распределение пор по размерам, высокий адсорбционный потенциал и др. Вместе с тем, закономерности сорбции на поверхности таких сорбентов практически не изучены. Остаются мало исследованными способность таких материалов к различным типам межмолекулярных взаимодействий, количественные характеристики сорбционного равновесия, тип реализуемых изотерм сорбции, кинетика и молекулярный механизм сорбционного процесса, а также интервал структурной селективности применительно к представителям разных классов органических соединений. Примеры использования таких материалов в решении практических хроматографических задач также носят единичный характер. В этой связи, диссертационная работа Е.О. Корабельниковой гармонично вписывается в рамки сформулированной выше общей проблемы по применению высокоупорядоченных материалов в качестве селективных и эффективных сорбентов в хроматографии сложных природных соединений и направлена на решение конкретной задачи изучения физико-химических закономерностей сорбции флавоноидов сорбентами на основе наноструктурированных кремнийсодержащих материалов и сверхсшитого полистирола. Указанные системы представляют большую практическую направленность и могут представлять интерес для многих современных прогрессивных технологий. Таким образом, актуальность диссертационной работы Е.О. Корабельниковой не вызывает сомнений как с теоретической, так и с практической точек зрения.

Работа Е.О. Корабельниковой посвящена системному исследованию комплекса сорбционно-хроматографических свойств сорбентов с уникальными поверхностными характеристиками (высокоструктурированные кремнеземы и сверхсшитые полистиролы) применительно к сорбции важнейших представителей класса флавоноидов, обладающих ярко выраженной антиоксидантной активностью и содержащихся в различных объектах растительного происхождения. Важной задачей диссертационной работы явилось определение равновесных параметров сорбции флавоноидов на поверхности указанных адсорбентов, а также подробное изучение динамики и кинетики сорбционных процессов с последующей оптимизацией динамического режима разделения изученных флавоноидов с целью их выделения и концентрирования. Отдельное место в работе уделено изучению

молекулярного механизма сорбции и селективности изученных сорбентов к структуре исследованных соединений, относящихся к группе полифенолов.

Диссертация Е.О. Корабельниковой имеет традиционную структуру и включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список использованной литературы (202 источника). Диссертация изложена на 150 стр., содержит 26 таблиц и 45 рисунков. Диссертационная работа аккуратно оформлена, снабжена списком сокращений и условных обозначений, написана с применением современной номенклатуры в области адсорбции и хроматографии, включает четкие и лаконичные формулировки основных полученных результатов и выводов.

Выполненный автором диссертации подробный критический обзор литературных данных по структуре и основным свойствам изученных флавоноидов в полной мере формирует представление о способности молекул этих соединений к межмолекулярным взаимодействиям и обосновывает выбор конкретных представителей этого класса веществ в качестве объектов исследования. Детально рассматриваются методы выделения и концентрирования флавоноидов с помощью различных сорбционных систем, при этом обсуждаются достоинства и недостатки наиболее часто применяемых сорбентов и растворителей. Вместе с тем, автор диссертации отдельно рассматривает структуру и поверхностные свойства высокоупорядоченных мезопористых материалов, отмечая наличие у них надмолекулярного дальнего порядка, обуславливающего высокую селективность и уникальные текстурные характеристики. Из выполненного автором диссертации анализа литературных данных очевидно следует целесообразность применения силикатных мезоструктурированных материалов и сверхсшитых полистиролов для решения поставленной в диссертации задачи разработки эффективных и высокоселективных методов выделения и концентрирования флавоноидов из водно-органических растворов. Значительная часть обзора литературы посвящена описанию основных подходов и известных моделей применительно к адсорбции из растворов. Глубоко и подробно автор останавливается на термодинамическом и кинетическом подходах к описанию сорбции веществ на различных материалах. Аргументировано обосновывает достоинства и ограничения разных моделей применительно к целям своего исследования. Особо отмечу тот факт, что наряду с цитированием работ зарубежных исследователей, автор диссертации ссылается и на работы отечественной сорбционной школы, внесшей значительный теоретический и практический вклад в развитие представлений о сорбционных и хроматографических процессах. Резюмируя анализ первой главы диссертации можно заключить, что после соответствующего оформления можно рекомендовать обзор литературы к публикации в центральном издании в качестве обзорного сообщения.

Тщательно изложены методы исследования и техника эксперимента. Подробно описаны использованные автором исходные реактивы и их основные физико-химические параметры. Детально и грамотно описаны этапы подготовки использованных сорбентов для исследования, методика выполнения адсорбционных измерений, подробно описаны условия динамики сорбции. Всё это в совокупности позволяет говорить о воспроизводимости исследованных сорбционно-хроматографических систем. Важно отметить, что Е.О. Корабельникова внимательно подошла к статистической обработке и оценке достоверности полученных ею экспериментальных данных. На высоком методическом уровне изложены обработка результатов первичных спектрофотометрических измерений растворов флавоноидов, находящихся в равновесии с изучаемым сорбентом. Все представленные в работе экспериментальные и теоретические данные получены автором лично, либо при его непосредственном участии, что свидетельствует о высокой научной квалификации диссертанта.

Интересным и фундаментальным результатом работы являются обнаруженные различия в характере адсорбции кверцетина на полимере с ионогенными группами и силикагеле с одной стороны (ленгмюровский тип изотерм адсорбции и, как следствие мономолекулярный характер сорбции) и на неионогенном полимере, а также на упорядоченных кремнийсодержащих материалах, с другой стороны (S-образный тип изотерм адсорбции, соответствующий образованию полислоёв на поверхности). Особый интерес и необходимость дальнейшего глубокого изучения вызывают данные по сорбции кверцетина на поверхности сверхсшитого полистирола. Будет ли описываться сорбция других флавоноидов на этом материале уравнением изотермы Френдлиха и как влияет энергетическая неоднородность поверхности сверхсшитого полистирола на воспроизводимость адсорбционных данных? Постановка таких вопросов свидетельствует о новизне и перспективности исследований в выбранном Е.О. Корабельниковой научном направлении. Большое научное значение имеют данные по кинетике сорбции кверцетина на изученных сорбентах. Отмечу, что работ в этом направлении в современной литературе немного, несмотря на их принципиальное значение при анализе параметров удерживания в динамических условиях. Не вызывает сомнений, что полученные в диссертации для кверцетина значения кинетических и равновесных параметров сорбции могут быть использованы как опорные величины при анализе сорбционных данных в ряду других флавоноидов на сорбентах с аналогичными свойствами. К рассмотренным выше, а также к большинству других представленных в диссертации Е.О. Корабельниковой экспериментальным данным может быть в полной мере употребим термин "впервые полученные".

Особого рассмотрения заслуживают результаты исследования сорбционно-хроматографических свойств мезопористых мезофазных материалов, сочетающих, как уже отмечалось, особенности пространственной организации жидких кристаллов и текстуры твёрдых пористых материалов. Предположение автора диссертации о высокой чувствительности поверхности этих материалов к структуре полифенолов, включая рассмотренные в диссертации флавоноиды, блестяще подтвердилось. Введение в матрицу неионогенных полимерных материалов функциональных групп позволило не только в разы повысить сорбционную емкость материала, но и добиться разделения полифенолов в выгодных технологических режимах. Замечу, что в отечественной научной литературе это первый пример применения модифицированного высокоупорядоченного кремнийсодержащих материала для хроматографического разделения сложных по структуре природных соединений. В диссертационной работе детально исследованы кинетические закономерности сорбции природных полифенолов из этанольных и ацетонитрильных растворов на различных сорбентах. Показано, что сорбция флавоноидов высокоструктурированными сорбентами характеризуется смешанной кинетикой – наряду с диффузионной составляющей существенный вклад вносит стадия адсорбции. Адекватность применения модели динамики сорбции флавоноидов сорбентами различной природы подтверждается соответствием экспериментальных и расчетных выходных кривых. Нельзя не отметить значение рассмотренных моделей динамики сорбции для прогноза вида выходных кривых при варьировании параметров, влияющих на ход сорбционно-хроматографического процесса, а также для решения обратной задачи динамики сорбции для определения коэффициентов диффузии флавоноидов при их сорбции полимерными материалами и кремнеземами различной степени упорядоченности. Убежден, что накопление и систематизация таких данных для наноструктурированных сорбентов будет способствовать дальнейшему развитию теоретических представлений о динамике и кинетике сорбционных процессов с их участием, что, в конечном итоге, приведет к созданию высокоселективных систем разделения, концентрирования и выделения близких по свойствам представителей различных классов органических соединений. В этой связи диссертация Е.О.

Корабельниковой имеет большое научное значение и, безусловно, перспективна для продолжения исследований в этой области динамической сорбции.

Отдельного упоминания заслуживают данные по изучению соотношения вкладов равновесного и кинетического факторов, что определяет возможность выбора рациональных условий проведения динамического процесса сорбции. Определены критерии регулярности динамического режима сорбции и с их помощью выполнен детальный анализ сорбции флавоноидов в динамических условиях. Определены основные факторы (природа растворителя и сорбента), способствующие реализации квазиравновесного режима сорбции. Показано, что упорядоченная структура сорбентов благоприятствует осуществлению сорбции в регулярном и квазиравновесном режимах при снижении кинетических ограничений массопереноса вещества. Автором диссертации оценены параметры эффективности хроматографических колонок с разными сорбентами при разделении флавоноидов, которые для случая сорбции высокоупорядоченными материалами значительно превышают аналогичные величины для традиционных сорбентов. Последнее свидетельствует о высокой селективности и эффективности рассмотренных в работе сорбентов. Таким образом, надежность и обоснованность, а также практическая направленность полученных новых результатов свидетельствует о высоком уровне развития исследований по теории и практике различных вариантов динамической сорбции, выполняемых представителями воронежской хроматографической школы.

В ходе выполнения диссертационной работы Е.О. Корабельникова продемонстрировала глубокие знания в таких областях, как динамика и кинетика сорбционных процессов, теория и практика хроматографического разделения, термодинамика процессов на межфазных границах, физическая химия межмолекулярных взаимодействий, химия биологически активных веществ, исследование структуры и свойств поверхности адсорбентов, количественный и качественный анализ растворов биологически активных соединений, а также теория и практика методов математической обработки результатов физико-химических измерений, что свидетельствует о её высоком профессионализме и квалификации. Достигнутый научный уровень выполненного диссертационного исследования, безусловно, характеризует Е.О. Корабельникову как самостоятельного и сложившегося учёного в области физической химии поверхностных явлений, адсорбции и хроматографии.

Достоверность полученных в диссертации Е.О. Корабельниковой результатов и выводов подтверждается их согласием с данными литературы, внутренней непротиворечивостью результатов эксперимента с известными теоретическими положениями, выраженным физическим смыслом полученных величин и закономерностей, адекватным использованием совокупности современных методов физико-химического исследования и математического описания сложных физико-химических процессов, а также подробным статистическим анализом погрешностей выполненного эксперимента. Детальное описание экспериментальной части диссертации, включая технические особенности использованных методик и оборудования, служат надежным критерием воспроизводимости полученных новых экспериментальных данных.

Работа прошла хорошую апробацию. Результаты и выводы диссертации доложены и обсуждены на представительных международных и всероссийских конференциях. По материалам выполненного исследования опубликовано 7 статей в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, а также тезисы 7 докладов. Кроме того, результаты диссертации входили в состав научных отчетов в рамках проектов ФЦП и Министерства образования и науки РФ.

Работа Е.О. Корабельниковой хорошо структурирована, лаконично изложена и аккуратно оформлена. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертаци-

онной работы, соответствующей паспорту научной специальности 02.00.04 – физическая химия (п.3 и 7).

Диссертационная работа Е.О. Корабельниковой не лишена отдельных недостатков и связанных с ними вопросов:

1. Каким образом влияет изменение рН среды на механизм сорбции изученных полифенолов на рассмотренных в диссертационной работе сорбентах? Полученные в работе сорбционно-хроматографические данные относятся к молекулярным или ионным формам исследованных сорбатов?
2. Каковы критерии достижения сорбционного равновесия в исследованных системах? Каково время достижения сорбционного равновесия? Изменяется ли вид изотерм сорбции при замене растворителя ацетонитрила на этанол?
3. Выводы авторов о характере межмолекулярных взаимодействий в изученных системах являются общими, преимущественно носят декларационный характер и базируются исключительно на литературных данных о свойствах рассмотренных сорбентов. Очевидно, что эти выводы должны базироваться на глубоком и систематическом исследовании величин ΔH и ΔS сорбции флавоноидов на изученных сорбентах из различных по составу растворов. Вместе с тем, в диссертации из термодинамических данных представлены только константы Генри при одной температуре. Каковы концентрационные границы области Генри для изученных сорбционных систем?
4. Каким образом в предложенных адсорбционных моделях удерживания полифенолов на упорядоченных кремнийсодержащих и полимерных сорбентах учитывались взаимодействия "сорбат-растворитель" и "сорбент-растворитель". Каковы количественные характеристики этих взаимодействий и каков их вклад в общую энергию сорбции? Что представляют собой полимолекулярные слои сорбата на поверхности исследованных материалов?
5. В диссертации отсутствуют примеры дифференциальных зависимостей для выходных кривых (хроматограммы), при этом приводятся результаты их анализа: указывается на определение ширины пиков у основания хроматограммы (стр.120 диссертации). Почему размерность ширины пика приводится в дм^3 ?
6. В таблицах 4.11 и 4.12 (стр. 117-118 диссертации) имеются опечатки в колонке "найдено" для нарингина при соотношении компонентов 1:3 и 10:1, соответственно. Кроме того, по тексту диссертации имеется ряд неудачных, по мнению оппонента, высказываний. Например, "...улучшения удерживания..." (стр.15), "...гидродинамической обстановкой процесса" (стр.33), "...с готовностью сорбируют влагу..." (стр.46) и др.

Важно подчеркнуть, что сделанные замечания не снижают общей, безусловно, положительной оценки диссертационного исследования Е.О. Корабельниковой и могут по ряду позиций рассматриваться как элемент научной дискуссии.

Результаты работы могут быть использованы в проведении научных исследований в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова (г. Москва), Санкт-Петербургском государственном университете (г. Санкт-Петербург), Воронежском государственном университете (г. Воронеж), Самарском государственном университете (г. Самара), Институте физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина (г. Москва), Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (г. Москва), Уральском федеральном университете им первого Президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург) и в других научно-образовательных центрах страны, а также в учебных курсах по физико-химическим основам хроматографии, физикохимии ионообменных процессов, адсорбции из растворов, физической химии межмолекулярных взаимодействий в адсорбции и хроматографии, а также физико-химическим методам анализа.

Диссертационная работа Е.О. Корабельниковой "Равновесие, кинетика и динамика сорбции флавоноидов упорядоченными кремнийсодержащими и полимерными материалами" соответствует требованиям пункта 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842, как научная квалификационная работа, в которой содержится решение задач, имеющих существенное значение для развития теоретических представлений о свойствах высокоселективных хроматографических фаз, термодинамике сорбции из растворов, сорбционных методах разделения и определения биологически активных соединений, а также для разработки и оптимизации процессов выделения и концентрирования практически важных компонентов из сложных по составу природных и синтетических смесей, а сама диссертант Е.О. Корабельникова заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук

(специальности 02.00.04 – физическая химия и 02.00.02 – аналитическая химия),

доцент кафедры аналитической и физической химии

химико-технологического факультета Самарского

государственного технического университета

(443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Самарский государственный технический университет,

химико-технологический факультет, кафедра аналитической

и физической химии

e-mail: snyashkin@mail.ru

тел.: (846) 3222251

Яшкин Сергей Николаевич

Подпись д.х.н., доцента Яшкина С.Н. за

Ученый секретарь СамГТУ, д.т.н.

18.09.2015



Ю.А. Малиновская