

УТВЕРЖДАЮ
Директор
ФГБУН Институт физической химии и
электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
академик
Цивадзе А. Ю.
«19» 09 2015 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)» о диссертационной работе 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.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет».

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.

Диссертационная работа представляет собой логично выстроенное и завершенное научное исследование физико-химических закономерностей сорбции флавоноидов кремнийсодержащими и полимерными материалами.

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

Актуальность темы

Работа Корабельниковой Екатерины Олеговны посвящена физико-химическому исследованию процесса сорбции, который осуществляется в динамических условиях на сорбентах различных типов в хроматографических колонках, и служит основой технологий извлечения компонентов флавоноидов из жидких сред, а также исследования возможности их разделения. Наиболее сложным в работе является описание и моделирование процессов сорбции биологически активных веществ, характеризующихся сочетанием нескольких типов межчастичных взаимодействий: диполь-дипольных, ион-дипольных, гидрофобных и т.п. Актуальным является изучение равновесия и кинетики поглощения сорбции флавоноидов наноструктурированными материалами различной природы.

упорядоченных мезопористых кремнеземов типа МСМ-41, а также сверхсшитых полистиролов серии MN.

Автором отмечено, что сверхсшитые полистиролы обладают большей структурированностью в сравнении с традиционными полимерными материалами ввиду большей степени сшивки. Наноструктурированные кремнийсодержащие материалы обладают узким распределением пор по размерам. Наличие упорядоченной гексагональной структуры может приводить к быстрому массопереносу сорбата, доступности сорбционных центров. В дальнейшем (в выводах) диссертации это положение о преимуществах сверхсшитых полистирольных сорбентах подтвердилось.

В работе Корабельниковой Е. О. предполагается возможность регулирования селективности сорбента к полифенолам, и сорбционной емкости мезопористых кремнеземов. Учет равновесных и кинетических параметров сорбции определяет развитие процесса в динамике сорбции. Актуальным является изучение равновесия и кинетики сорбционного поглощения флавоноидов наноструктурированными материалами различной природы.

Актуальность темы исследования подтверждена поддержкой, оказанной работе 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.

Основные научные результаты

1. Определены равновесные параметры сорбции кверцетина кремнийсодержащими и полимерными материалами различной степени структурированности.

2. Установлено влияние вклада диффузии и стадии адсорбции кверцетина в кинетику сорбции флавоноида полимерными материалами, силикагелем, упорядоченными кремнеземами.

3. Осуществлен выбор рациональных условий сорбции флавоноидов (кверцетина, (+)-катехина, нарингина) полимерными и кремнийсодержащими материалами в динамическом режиме с использованием обобщенного параметра регулярности процесса. Выявлено влияние природы реакционных центров сорбента, его структурных характеристик и природы растворителя на сорбцию полифенолов материалами различного типа.

Научная новизна полученных результатов состоит в следующем:

1. Показано, что структурированность и наличие функциональных групп сорбента приводит к увеличению сродства материала по отношению к флавоноиду и росту коэффициентов распределения. Установлено, что изомеры сорбции кверцетина упорядоченными кремнийсодержащими материалами (МСМ-41, а также силилированным МСМ-41) и неионогенным сверхсшитым полистиролом MN-202 описываются уравнением Брунауэра-Эммета-Теллера, что свидетельствует о полимолекулярном закреплении сорбата.

сшитым полистиролом MN-202 описываются уравнением Брунауэра-Эммета-Теллера, что свидетельствует о полимолекулярном закреплении сорбата. Начальные участки изотерм сорбции флавоноида упорядоченными кремнеземами описываются с использованием уравнения Ленгмюра, в то время как для описания изотерм сорбции кверцетина сверхсшитыми полистиролами применимо уравнение Фрейндлиха, что свидетельствует об энергетической неоднородности сорбционных центров.

2. Установлено, что кинетика сорбции кверцетина структурированными кремнийсодержащими и полимерными материалами является смешанной, лимитируется стадиями диффузии со значительным вкладом скорости адсорбции. Показана применимость модели кинетики псевдвторого порядка при описании кинетики сорбции флавоноида упорядоченными кремнеземами и сверхсшитыми полистиролами.

3. Показана возможность прогнозирования вида выходных динамических кривых полифенолов при сорбции материалами различных типов. Определены рациональные условия сорбции флавоноидов в динамическом режиме с применением обобщенного параметра регулярности. Структурированность сорбентов, обуславливающая высокую скорость массопереноса флавоноидов, наличие функциональных групп, приводящих к снижению конкурентной адсорбции растворителя обеспечивают протекание сорбционного процесса в наиболее выгодных (квазиравновесном и регулярном) режимах.

4. Установлена высокая эффективность хроматографических колонок при использовании упорядоченных кремнийсодержащих материалов в качестве сорбентов для выделения и разделения флавоноидов.

Степень обоснованности научных положений и выводов

Достоверность и обоснованность полученных в диссертации Е. О. Корабельниковой результатов определяется системностью исследований, всесторонним анализом и воспроизводимостью экспериментальных данных, применением современных методов исследования: молекулярной абсорбционная спектроскопия в УФ- и видимой областях спектра для определения содержания полифенолов в индивидуальных и бинарных растворах при сорбционно-хроматографическом анализе, ИК-спектроскопии для контроля прививки органических групп модификатора к неорганическому кремнийсодержащему материалу, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота для изучения текстурных характеристик кремнийсодержащих материалов.

Все основные пять (5) выводов работы Корабельниковой Екатерины Олеговны эффективны, поскольку в результатах отмечается существенное преимущество применения в динамике сорбции (в частности для эффективности хроматографических колонок) современных сорбентов: структурированных кремнийсодержащих материалов (МСМ-41, ММет) и сверхсшитых ионогенных полистиролов (MN-102).

Практическая ценность работы

Продемонстрированы возможность разделения флавоноидов и перспективность использования структурированных сорбентов в анализе многокомпонентных смесей при сокращении расхода реагентов и токсичных растворителей. Высокая эффективность колонок с применением высокоупорядоченного мезопористого сорбента МСМ-41 и силилированного кремнийсодержащего сорбента на его основе позволяет использовать данные материалы при выделении и разделении флавоноидов хроматографическим методом.

Выявленные равновесные и кинетические закономерности могут служить основой в дальнейшем для создания методов разделения смесей с учетом разработанных и предложенных условий, что обуславливает значительную практическую значимость данной диссертационной работы.

Публикации

Результаты работы достаточно полно представлены в журналах, рекомендованных ВАК (7 статей): Журнал физической химии (2 статьи), Заводская лаборатория. Диагностика материалов (1 статья), Сорбционные и хроматографические процессы (4 статьи), а также в сборниках трудов Международных и Всероссийских конференций. Всего 14 публикаций.

Предложения по расширенному использованию

Полученные Е. О. Корабельниковой научные результаты могут быть рекомендованы для использования в научных и высших учебных заведениях: Московском государственном университете им. Ломоносова, Институте геохимии им В. И. Вернадского РАН, Институте физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Самарском государственном университете, а также в других организациях, занимающихся исследованиями в области сорбции органических соединений.

Оценка качества оформления работы

Диссертация написана грамотным научным языком, оформлена с использованием широкого набора первичных экспериментальных данных и иллюстративного материала. Выдержана логическая последовательность изложения: введение, обзор литературы, описание объектов и методик исследования, экспериментальные данные, обсуждение результатов и выводы.

Замечания по содержанию работы:

- Осталось непонятным, почему для оценки эффективности хроматографических разделений в диссертации применяются в эксперименте фронтальные выходные кривые: катехина(1) и кверцетина (2) (на рис. 4.2, с. 90, 4.3, с. 91, 4.8 с.106, 4.9 с.107), а также (на рис. 4.12, с. 120, 4.13, с.121). Следовало применить более наглядный прием с получени-

ем в эксперименте хроматографических пиков разделяемых компонентов: катехина (1) и кверцетина (2).

- Одним из недостатков настоящей работы является то, что проведя сравнение неорганического и органического сорбентов, автор не приводит выводов по результатам такого сравнения.
- Автором изучено очень ограниченное количество флавоноидов, неясно, почему выбраны конкретные представители из их обширного семейства.

Заключение

Сделанные выше замечания не могут изменить общую положительную оценку работы, направленную на решение важной научной проблемы: исследование сорбционных свойств упорядоченных кремнийсодержащих и структурированных полистирольных материалов, используемых для выделения, концентрирования и разделения биологически активных веществ, таких как флавоноиды.

Диссертационная работа Корабельниковой Е.О. отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям. Материалы диссертации достаточно полно представлены в опубликованных статьях и апробированы на международных и всероссийских конференциях. Полученные результаты полностью соответствуют заявленным целям и задачам. Содержание автореферата отражает основные идеи и выводы диссертации.

Следует отметить, что диссертация представляет законченную научно-квалификационную работу и соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия, согласно которому в диссертационной работе изучены закономерности сорбции флавоноидов материалами различной природы (п. 3), физико-химические основы процесса выделения и разделения полифенолов и выявлены наиболее выгодные технологические режимы сорбции флавоноидов при учете влияния природы сорбента и растворителя (п. 11).

В диссертационной работе Корабельниковой Е.О. содержится решение задачи, имеющей важное теоретическое и практическое значение, она вносит значительный вклад в физическую химию процессов сорбции. Таким образом, диссертация Корабельниковой Екатерины Олеговны является актуальным научным исследованием. Получены важные, ранее неизвестные и перспективные результаты, включая ряд экспериментальных изотерм сорбционных равновесий на разнообразных сорбентах (ММет, MN202, МСМ41 и др.), которые аппроксимированы известными теоретическими зависимостями (Фрейндлиха и др.).

По объему, актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов диссертационная работа Корабельниковой Е.О. «Равновесие, кинетика и динамика сорбции флавоноидов упорядоченными кремнийсодержащими и полимерными материалами» полностью отвечает требованиям 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 заслуживает присуждения искомой степени по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на заседании Секции Ученого совета Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН «Поверхностные явления в коллоидно-дисперсных системах, физико-химическая механика и адсорбционные процессы» «16» сентября 2015 г., протокол № 2015-09/16-1.

Председатель Секции
член-корр. РАН

Л.Б. Бойнович

Секретарь Секции

Д.А. Попов

Отзыв составил:

д.х.н., профессор,
заведующий лабораторией физико-химических
основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии
Института физической химии и
электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
E-mail: akburyak@mail.ru

А.К. Буряк

119071, г. Москва, Ленинский пр-т, 31, стр.4
Тел. +7(495) 952-00-65

*Формишь А.К. Буряк заверено
16.09.15*

