

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Синяевой Лилии Александровны «Сорбция фосфатидилхолина наноструктурированными полистиролами и кремнийсодержащими материалами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04. – Физическая химия

Диссертационная работа Синяевой Л.А. посвящена *актуальной проблеме* развития биотехнологии - разработке эффективных способов очистки, выделения, концентрирования и разделения близких по свойствам биологически активных веществ на примере фосфолипидов. Фосфолипиды - биологически активные вещества, представляющие большой практический интерес и привлекающие особое внимание исследователей, ввиду того что они являются важной составной частью пищевых продуктов благодаря их высокой энергетической ценности, а также ярко выраженной антиоксидантной активности. Фосфолипиды синтезируются в растениях со сложной комплексной матрицей, многие компоненты которой следует отделять по различным причинам для получения эксплуатационно-приемлемых концентратов. На сегодняшний день одной из перспективных задач является целенаправленный синтез наноструктурированных кремнийсодержащих материалов для селективной сорбции биологически активных веществ. Поэтому *актуальность диссертационной работы*, связанной с комплексным изучением кинетики, динамики и равновесия сорбции фосфолипидов (в данной работе – фосфатидилхолина) мезопористыми материалами и оценкой возможностей их использования для решения вышеуказанных задач, не вызывает сомнения. Актуальность представленной работы также подтверждается поддержкой ее Министерством образования и науки РФ в рамках реализации федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы" (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57514X0106).

Цель диссертационной работы Синяевой Л.А. - установление физико-химических закономерностей, определяющих эффективность и селективность сорбции фосфатидилхолина сверхсшитыми полистиролами и кремнийсодержащими материалами различной степени упорядоченности. Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи: синтез мезопористых материалов, изучение кинетики и определение равновесных параметров сорбции фосфатидилхолина сверхсшитыми полистиролами и наноструктурированными кремнийсодержащими материалами, а также разработка способов сорбционного извлечения и концентрирования фосфатидилхолина и его определения. Поставленные задачи в представленной к защите диссертации полностью решены и цель работы достигнута.

Научная новизна данной работы заключена в том, что впервые синтезированы кремнийсодержащие мезопористые аналоги МСМ-41 с упорядоченной структурой, высокими значениями удельной площади поверхности ($>1000 \text{ м}^2/\text{г}$), узким распределением пор по размерам, позволяющими влиять на сорбцию фосфолипидов из гексановых растворов.

Установлены физико-химические особенности равновесия и кинетики сорбции фосфатидилхолина (ФХ) в системе фосфолипид-мезопористый материал. Впервые определены равновесные параметры сорбции фосфатидилхолина сверхсшитыми полистиролами и наноструктурированными сорбентами. Показано возрастание адсорбционной активности наноструктурированных материалов типа МСМ-41 к фосфатидилхолину по сравнению с силикагелем и сверхсшитыми полистиролами. Меньшая сорбционная емкость сверхсшитых полистиролов обусловлена стерическими ограничениями. Установлено, что сорбция фосфатидилхолина наноструктурированными кремнийсодержащими материалами включает стадии монослойного закрепления фосфолипида на активных сорбционных центрах и образования ассоциатов в мезопорах. Наноструктурированность материалов типа МСМ-41 обуславливает возможность закрепления фосфатидилхолина на энергетически равноценных сорбционных центрах.

Выявлены закономерности распределения молекул фосфолипида в системе мезопористый материал – гексановый раствор ФХ в интервале температур $283\div 323 \text{ К}$. Впервые определены термодинамические параметры сорбции фосфолипида кремнийсодержащими материалами из гексановых растворов. Снижение температуры процесса адсорбции сопровождается увеличением сорбционной емкости наноструктурированных мезопористых материалов к исследуемому фосфолипиду.

Отмечены различия в массопереносе фосфатидилхолина при сорбции сверхсшитыми полистиролами и кремнийсодержащими материалами типа МСМ-41, связанные со степенью упорядоченности матрицы, доступностью сорбционных центров. Совокупность высоких значений удельной площади поверхности, однородность активных центров и контролируемый размер пор приводит как к существенному увеличению сорбционной емкости, так и к преимуществам в кинетике сорбционного процесса по сравнению с силикагелем и сверхсшитыми полистиролами. Установлено, что кинетика сорбции фосфатидилхолина наноструктурированными материалами типа МСМ-41 является смешанной: лимитируется стадиями диффузии со значительным вкладом скорости адсорбции.

Упорядоченная структура кремнийсодержащих мезопористых материалов типа МСМ-41 обеспечивает высокую скорость массопереноса и, соответственно, малое размытие фронта при сорбции фосфолипида в динамических условиях.

Показана возможность прогнозирования выходных кривых сорбции фосфолипида кремнийсодержащими материалами типа МСМ-41 с использованием моделей динамики сорбции: с учетом адсорбционной (модель Томаса) и смешанно-диффузионной кинетики (асимптотическая модель).

Достоверность и обоснованность результатов исследования, научных положений, выводов и рекомендаций является высокой, так как автором выполнен тщательный эксперимент, проведен анализ полученных экспериментальных данных и их сопоставление с литературными.

Значимость полученных результатов и сделанных выводов в ходе работы определяется вкладом, который они вносят в развитие фундаментальной науки, в частности в физическую химию поверхностных явлений, а также возможностью их использования в процессах выделения и концентрирования биологически активных веществ из сложных по составу продуктов растительного происхождения с применением наноструктурированных кремнийсодержащих материалов типа МСМ-41.

Материалы, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, представляют интерес для учреждений, занимающихся изучением поверхностных явлений, адсорбции и хроматографии, таких как Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Институт геохимии им В. И. Вернадского РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Санкт-Петербургский государственный университет, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева. Могут быть рекомендованы к использованию в курсах лекций по физической химии, аналитической химии, адсорбции и хроматографии.

Практическая значимость настоящей работы связана с возможностью и перспективностью использования наноструктурированных мезопористых сорбентов для выделения важнейших природных биологически активных фосфолипидов – веществ, обладающих необходимой антиоксидантной функцией для противостояния оксидативному стрессу.

Проведенные научные исследования обладают несомненной новизной и возможностью практического внедрения в биотехнологическую промышленность.

Диссертация представлена на 217 страницах, включая 60 рисунков и 32 таблицы. Работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка использованной литературы из 282 источников.

Основные научные результаты работы:

Во введении обоснованы актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, изложена научная новизна, практическая значи-

мость полученных результатов и основные положения, выносимые на защиту.

В *первой главе* представлена классификация и физико-химические свойства фосфолипидов. Обобщены и систематизированы литературные данные по физико-химическим методам выделения и разделения фосфолипидов. Проанализированы современные представления о структуре, физико-химических и сорбционных свойствах сверхсшитых полистиролов и наноструктурированных мезопористых материалов, способах их синтеза. Рассмотрены закономерности адсорбции фосфатидилхолина кремнийсодержащими материалами различной степени упорядоченности. Представлены основные модели, применяемые для описания экспериментальных кинетических кривых адсорбции на кремнийсодержащих материалах, а также показано влияние различных факторов (текстурных свойств сорбентов, химической природы их поверхностных функциональных групп, начальной концентрации адсорбата и количества адсорбента) на кинетику процесса адсорбции фосфолипида кремнийсодержащими материалами.

Вторая глава состоит из описания объектов исследования и использованных автором методик изучения их свойств (методами спектрофотометрии в УФ- и видимой областях спектра, ИК-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, динамической термогравиметрии, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота).

В *третьей главе* представлен сравнительный анализ текстурных и физико-химических характеристик кремнийсодержащих материалов.

Четвертая глава посвящена изучению влияния матрицы исследованных сорбентов на адсорбцию фосфатидилхолина из гексановых растворов. Рассмотрены вопросы влияния температуры, природы реакционных центров и их доступности на адсорбционную активность фосфатидилхолина сверхсшитыми полистиролами и кремнийсодержащими мезопористыми материалами типа МСМ-41.

Диссертационная работа Синяевой Л.А. написана вполне логично, грамотно оформлена, список литературы приводится в соответствии с требованиями ГОСТов. Все это свидетельствует о высокой квалификации автора представленной диссертационной работы.

Содержание диссертации полностью отражено в автореферате. Автореферат и публикации дают полное представление о новизне, объеме выполненной работы, практической значимости результатов и личном вкладе автора.

Основное содержание диссертации изложено в 16 научных работах, из которых 7 научных статей опубликовано в журналах, входящих в пере-

чень ВАК РФ. Результаты диссертационной работы Синяевой Л.А. апробированы на Международных и Всероссийских научных конференциях (9 тезисов докладов).

Анализ исследования, представленного Синяевой Л.А., показывает, что в его результате автором был получен ряд новых ценных научных и практических результатов.

Тем не менее, по работе имеется ряд следующих *вопросов и замечаний*:

1. Автор сравнивает значения емкости монослоя и (Q_0 , ммоль/г) для образцов МСМ-41, ММС-1 и ММС-1, рассчитанные “по модели БЭТ” и “с применением уравнения Ленгмюра” (стр. 117) и на основании того, что значения емкости монослоя, рассчитанные по БЭТ оказались меньше, делает заключение о том, что “значения максимальной емкости монослоя (Q_0 , ммоль/г) и константы сорбционного равновесия образования монослоя (K_s , г/ммоль) адекватны (?) в расчетах с использованием уравнения Ленгмюра”. Это заключение выглядит не бесспорным без учета доверительных интервалов, последовательности возрастания (или убывания) рассчитанных значений и их соотношений (относительных значений) для рассматриваемых материалов (МСМ-41, ММС-1, ММС-1 и MN-102).
2. Представленные в табл. 4-2 (на стр. 117) значения константы K_L (отличающиеся в два раза) и утверждение автора: “Константа заполнения полислоев K_L при расчетах по уравнению БЭТ (ВЕТ) принимает большие значения в случае синтезированных материалов (ММС-1, ММС-1) по сравнению с МСМ-41 ($K_L=25$ г/ммоль), что свидетельствует о большем сродстве мезопористых композитов к исследуемому фосфолипиду и усилению вклада взаимодействий сорбат-сорбат” вызывают сомнения в их правильности.
3. Утверждение (стр. 141) о том, что “Большую термодинамическую выгоду (?) взаимодействий сорбат-сорбент позволяют предполагать высокие коэффициенты детерминации R^2 ” зависимостей, представленных на рис. 4.14 в виде интегральных кинетических кривых сорбции, неубедительно.
4. На стр.154 отмечается, что лимитирующей стадией при сорбции фосфатидилхолина сверхсшитыми полистиролами является преимущественно внутренняя диффузия. А в следующей фразе автор сообщает: “В связи с чем расчеты теоретических выходных кривых проводили в рамках модели динамики сорбции с учетом смешанно-диффузионной кинетики”, т.е. с учетом внешней и внутренней диффузии.

5. На стр. 157 автор указывает на большое размывание фронта сорбции фосфолипида при его сорбции мезопористым сорбентом МСМ-41 (рис. 4.20, кривая 1) по сравнению с синтезированными композитами ММС-1, ММС-1 и объясняет это возрастанием сопротивления массопереноса фосфолипида в мезопорах МСМ-41, сопровождающееся уменьшением коэффициентов диффузии (табл. 4.14), а из рис. 4.20 видно как раз обратное – для сорбента МСМ-41 (кривая 1) размывание фронта сорбции наименьшее.
6. На стр. 21 приведено ошибочное высказывание, о том что “анализируемые вещества образуют с твердым адсорбентом водородные или ионные связи, обусловленные действием Ван-дер-Ваальсовых сил”.
7. Приведенная в табл. 4.4 (стр. 121) для значений коэффициента сорбционного равновесия (K_s) ссылка [246] на работу Ленгмюра явно неточна.

Сделанные замечания не ставят под сомнение достоверность представленных в работе результатов и корректность сделанных выводов и не повлияли на общую положительную оценку диссертационного исследования Синяевой Л.А.

Представленная к защите работа является актуальным исследованием, выполненным на высоком экспериментальном и научном уровне. Диссертационная работа Синяевой Л.А. «Сорбция фосфатидилхолина наноструктурированными полистиролами и кремнийсодержащими материалами» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой решена задача изучения физико-химических закономерностей сорбции фосфатидилхолина сверхсшитыми полистиролами и наноструктурированными кремнийсодержащими материалами. Выявлены факторы, определяющие эффективность хроматографических процессов. Проведённые в диссертации исследования и полученные результаты важны как для фундаментальных, так и прикладных аспектов физической химии сорбционных процессов.

Полученные автором диссертационной работы 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.

Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям ВАК Минобрнауки России.

Диссертационная работа Синяевой Лилии Александровны «Сорбция фосфатидилхолина наноструктурированными полистиролами и кремнийсодержащими материалами» является полноценным и законченным дис-

сертационным исследованием, выполнена на высоком научном уровне и представляет собой весомый вклад в развитие физической химии сорбционных процессов. По актуальности темы, научной новизне, объему и уровню проведенных исследований диссертация Синяевой Л.А. соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п.п. 9, 10 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24.09.2013 г. № 842, утвержденного постановлением Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335, а ее автор Синяева Лилия Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

17 ноября 2016 г

Официальный оппонент

Заведующий лабораторией
адсорбции и хроматографии
кафедры физической химии,
Химического факультета
Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова»
д.х.н., профессор

С.Н. Ланин

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1,
строение 3, ГСП-1, Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»,
Химический факультет, Кафедра физической химии,
Лаборатория адсорбции и хроматографии,

Ланин Сергей Николаевич –

д.х.н. 02.00.04 – «физическая химия».

Телефон: 8 (495) 939-19-26

Электронная почта: snlanin@phys.chem.msu.ru

silica2012@gmail.com

Декан химического факультета

Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова
академик РАН, профессор



В.В. Лунин