

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию 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

Актуальность темы диссертации. Изучение эффективных условий высокоселективной адсорбции биологически активных веществ модифицированными структурированными адсорбентами и их зависимости от поверхностных характеристик, пористости твердых композитов и степени гидрофобности адсорбата открывает возможности для специфического выделения сложных органических соединений как для их очистки, так и последующего аналитического определения. Анализ литературных источников, из которых 32 относятся к последним пяти годам, 102 русскоязычных и 180 иностранных публикаций, показал с одной стороны актуальность проведенных исследований, а с другой стороны их обоснованность с точки зрения отсутствия данных о механизме удерживания фосфолипидов сверхсшитыми полистиролами и адсорбентами с упорядоченными мезопорами. Изложенные в работе результаты детального исследования равновесных и кинетических характеристик адсорбции фосфатидилхолина имеют теоретическое значение для построения теории адсорбции природных макромолекул, а также открывают возможности применения новых адсорбционных систем в практике аналитических лабораторий или для разработки новых технологических решений выделения фосфолипидов высокой степени очистки.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Результаты и выводы, приведенные в диссертационной работе, основаны на большом экспериментальном материале, полученном с использованием комплекса современных физико-химических методов исследования. Данные статистически обработаны, критически проанализированы и сопоставлены с результатами исследований,

опубликованными в высокорейтинговых отечественных и зарубежных изданиях. Материалы диссертации опубликованы в 7 статьях в журналах, входящих в перечень ВАК. Результаты этапов исследования широко обсуждались на конференциях различного уровня.

Научная новизна и достоверность положений, выводов и практических рекомендаций, полученных в диссертации. Наиболее значимые новые результаты диссертационной работы Синяевой Л. А. заключаются в следующем:

1. Определены равновесные и кинетические характеристики адсорбции фосфатидилхолина сверхсшитыми ионогенными и неионогенными полистиролами, мезопористыми и непористыми силикагелями, в том числе при различных температурах. Показано возрастание адсорбционной активности материалов типа МСМ-41 к фосфатидилхолину по сравнению с силикагелем и сверхсшитыми полистиролами.

2. Изучен механизм адсорбции фосфатидилхолина сверхсшитыми ионогенными и неионогенными полистиролами, непористыми и мезопористыми, в том числе структурированными, силикагелями с привлечением различных кинетических моделей и методов. Установлено, что кинетика адсорбции фосфатидилхолина структурированными материалами является смешанной: лимитируется стадиями внутренней и внешней диффузии со значительным вкладом скорости адсорбции.

3. Предложены эффективные адсорбционные системы для концентрирования и последующего определения фосфатидилхолина. Упорядоченная структура кремнийсодержащих мезопористых материалов типа МСМ-41, проявляющаяся в большой площади поверхности, однородности активных центров и контролируемом размере пор, приводит к существенному увеличению адсорбционной емкости и преимуществам в кинетике процесса по сравнению с силикагелем и сверхсшитыми полистиролами.

Замечания по диссертационной работе.

1. В качестве объекта исследования выбран фосфатидилхолин (ФХ), выделенный из соевых бобов и содержащий 95 % основного вещества (стр. 61). Необходимо пояснить, во-первых, будут ли влиять примеси в количестве 5 % на сорбционные характеристики изученных систем с учетом того, что вещества, обладающие свойствами коллоидных ПАВ весьма чувствительны к микропримесям, и, во-вторых, можно ли прогнозировать поведение ФХ, выделенного из другого сырья, по данным полученным в работе.

2. В работе не обоснован выбор растворителя для ФХ, описана сорбция только из гексана, но делается вывод о его преимуществе по сравнению с другими растворителями.

3. Глава 3 посвящена изучению структуры и свойств фосфолипидов и мезопористых адсорбентов, однако не сделаны выводы о перспективах применения данных сорбционных систем, что приводит к отсутствию логической связи между 3 и 4 главами работы. Кроме того, размер молекулы ФХ ($\approx 1,5$ нм) соизмерим с размером пор сверхсшитых полистиролов, в которых присутствуют нанопоры до 1,5 нм не способные участвовать в поглощении изучаемого вещества. Требуется пояснения целесообразность исследования сорбции ФХ сверхсшитыми полистиролами.

4. В главе 4.1 изотермы адсорбции ФХ описаны уравнения Ленгмюра и БЭТ, оценены и сравнены емкости слоев адсорбата по двум моделям и сделан вывод, что «мицеллы фосфолипида значительно устойчивее прочих молекулярных агрегатов». Однако автор указывает, что «преимущественно происходит закрепление вещества с учетом сорбат-сорбатных взаимодействий». Поскольку на изотерме выше ККМ не отмечено уменьшение адсорбции первый вывод нельзя считать обоснованным, и образование полимолекулярных слоев на адсорбенте в условиях разрушения мицелл в растворе действительно имеет место.

5. Глава 4.3 посвящена изучению кинетики адсорбционного процесса ФХ на различных материалах с применением многочисленных моделей для описания внешней и внутренней диффузии, но остались не вполне понятными необходимость применения такого количества подходов для описания массопереноса и выводы о механизме, сделанные для каждого адсорбента. Кроме того на стр. 133 указано, что кинетические кривые нужно рассматривать выше и ниже критической концентрации мицеллообразования ФХ, а в дальнейшем данное разделение и различия в кинетике не рассматриваются.

6. В описании методик исследования не приведены погрешности (кроме термогравиметрического анализа), а в результатах расчета величин по экспериментальным данным не приведены доверительные интервалы (например, таблицы 4.1, 4.2, 4.3).

7. В целом диссертационная работа написана в научном стиле, однако имеются неудачные выражения «термодинамические (равновесные) параметры» (по отношению к константам и термодинамическим функциям, а не к давлению, температуре или концентрации), «насыщенной системой адсорбата» (стр. 64), «изучение изотерм» (стр. 111), «закрепление...осуществляется с учетом» (стр. 112), «... поверхность как гомогенную систему» (стр. 146) и др. Кроме того иногда описание и анализ экспериментальных результатов приводится до самих данных, что затрудняет восприятие работы.

Однако данные замечания не затрагивают научной сущности и не снижают общей высокой оценки работы.

Соответствие диссертации критериям и требованиям ВАК РФ. Диссертационная работа Синяевой Л.А. является научно-квалификационной работой, в которой решена научная задача, имеющая значение для развития физической химии поверхностных явлений. В работе соблюден принцип единства цели и задач исследования полученным результатам, тема диссертации соответствует научной специальности, автореферат отражает содержа-

ние диссертации. Выводы и рекомендации, изложенные в работе, теоретически и экспериментально обоснованы.

Диссертационная работа «Сорбция фосфатидилхолина наноструктурированными полистиролами и кремнийсодержащими материалами» соответствует п. 9 и 10 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (вместе с «Положением о присуждении ученых степеней»), утвержденного Постановлением Правительства РФ 24 сентября 2013 г. № 842 (п. 9 в редакции Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335), а ее автор Синяева Лилия Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент,
доцент кафедры физической
и аналитической химии
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
университет инженерных технологий»,
кандидат химических наук,
доцент


2.12.2016

Бондарева Лариса Петровна

Почтовый адрес: 394036, г. Воронеж, пр. Революции, д. 19

Телефон: +7(473)2550762

Электронная почта: larbon@mail.ru

