

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Карпова Сергея Ивановича

«Кинетика и динамика сорбции полифенольных физиологически активных веществ наноструктурированными материалами», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

В диссертационной работе С.И. Карпова выполнен цикл теоретических и экспериментальных исследований современного и достаточно нового класса упорядоченных сорбентов с гексагональной структурой мезопор. Также диссертация направлена на решение важных и актуальных современных задач в области концентрирования, разделения, получения и анализа физиологически активных веществ.

Оценивая актуальность диссертационной работы, следует сказать, что с одной стороны сорбционные методы и сами сорбенты представляются очень детально исследованными, разработанными и активно используемыми в быту, в технологии получения веществ, очистки сточных вод и отходящих газов предприятий т.д. Но с другой стороны, эта область отнюдь не перестала развиваться, в ней создаются новые материалы и их модификации, подчас достаточно неожиданные, позволяющие решать современные сложные задачи. Даже хорошо известные в химическом плане сорбционные материалы предлагается получать в новых формах, которые, однако, позволяют значительно улучшать сорбционные процессы. Чтобы подчеркнуть это, упомяну то, что хорошо известные и давно разработанные ионообменники мировые производители сорбционных материалов стали выпускать теперь преимущественно в виде так называемых «моносфер» - зерен с одинаковыми диаметрами. Это, казалось бы, не очень значительное обстоятельство на самом деле значительно улучшает динамические характеристики процессов с использованием таких сорбентов. Также упомяну, что появились ионообменные материалы, в которых центральная часть зерна (примерно половина диаметра) намеренно делается инертной. На первый взгляд кажется нелогичным снижать емкость такого сорбционного материала. Однако оказывается, что емкость снижается всего лишь на 12.5% и этот недостаток с лихвой компенсируется тем, что кинетический «путь» сокращается в 2 раза и достигается значительный выигрыш в кинетике и динамике сорбции. Ясно, что такие серьезные технологические трансформации осуществляются на основе глубоких научных исследований.

В диссертации С.И. Карпова исследуются сорбенты также хорошо известного химического типа на основе диоксида кремния, которые, однако, отличаются

высокоорганизованной гексагональной структурой мезопор. Материалы с такой организацией были получены впервые 30 лет назад, привлекли большое внимание и стали широко использоваться. Здесь важно подчеркнуть, что С.И. Карпов начинал цикл своих исследований этого тогда еще совсем нового и недостаточно известного класса сорбентов примерно 15 лет назад. Поэтому его исследования, также как и других ученых, работавших в этой области, были весьма своевременны. Следует также подчеркнуть, что диссертация имеет весьма четкую практическую направленность, связанную с созданием методов анализа и выделения из растительного сырья отдельных представителей флавоноидов (крупнейшего класса полифенолов) – кверцетина, (+)-катехина, рутина и налингина.

Таким образом актуальность диссертационной работы С.И. Карпова не вызывает никаких сомнений.

Актуальность темы данной работы подтверждается финансовой поддержкой со стороны различных фондов и программ: Совета по грантам Президента РФ для поддержки молодых российских ученых (МК-1314.2005.3), Германской службы академических обменов (DAAD, Минобрнауки РФ по программам «Михаил Ломоносов», «Михаил Ломоносов II» (2006-2007, 2008, 2011-2012 г.г.), целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (2006-2008 г.г.), (2009-2011 г.г.), направление № 2.2.2.3 «Развитие научной и академической мобильности в рамках международного сотрудничества» (РНП.2.2.2.3.9621), Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (2009-2013 г.г.), соглашение № 14.B37.21.0804.

Новизна цикла исследований и самой диссертационной работы С.И. Карпова связана с тем, что в них он поставил задачу проанализировать, как высокоорганизованная гексагональная структура мезопор, а также прививка различных функциональных групп влияют на кинетику и динамику сорбции физиологически активных веществ, а также исследовать возможности использования высокоорганизованных сорбентов при создании методов анализа и выделения из растительного сырья отдельных представителей флавоноидов.

Диссертационная работа С.И. Карпова состоит из введения, семи глав, выводов, списка литературы (589 наименований) и приложения, изложена на 388 страницах, содержит 103 рисунка и 40 таблиц.

В первой главе, представлен обзор литературных сведений по кинетическим и динамическим моделям сорбции ионов и молекул полимерными и неорганическими

материалами. При анализе моделей кинетики и динамики сорбции делался акцент на их применимость для описания процессов сорбции физиологически активных веществ. Был сделан вывод, что эти вопросы для структурно упорядоченных сорбентов с гексагональной структурой мезопор до работ автора диссертации были изучены крайне мало.

Во второй главе, также представляющей собой рассмотрение литературных сведений, представлена характеристика сорбатов, исследуемых в диссертации: кверцетина, (+)-катехина, рутина и нарингина как представителей группы флавоноидов, других представителей природных фенолов, таких как токоферолы, образующих группу витаминов Е, и фитостеролы, а также фосфолипидов. Рассмотрены их свойства, известные методы выделения из растительного сырья.

В третьей главе изложены использованные в диссертации принципы и методики синтеза наноструктурированных мезопористых аналогов сорбентов МСМ-41 с гексагональными вытянутыми порами и SBA-15 с бимодальной микро- и мезопористостью. Изложены методики модификации аналогов МСМ-41 путем силилирования, сульфирования силицированного композита, аминирования МСМ-41 хлоридом триметоксисилилпропилтриметиламмония, а также синтеза аналогов МСМ-41 в присутствии флавоноидов. Изложены использованные в работе методики анализа структуры и свойств кремнеземов и полимеров на основе: (1) изотерм адсорбции/ десорбции азота, (2) твердофазного рентгенофазового анализа, (3) ИКС с Фурье преобразованием с приставкой диффузного отражения, (4) термогравиметрического анализа, (5) оценки гидрофобности материалов путем конкурентной адсорбции воды и толуола. Изложены аналитические методики, а также методики изучения сорбционных свойств материалов в статических, кинетических и колоночных экспериментах.

В четвертой главе на основе выполненных экспериментальных исследований обсуждены физико-химические свойства новых синтезированных в диссертации сорбентов в сопоставлении со свойствами разработанного ранее сорбента МСМ-41, традиционным силикагельным сорбентом и традиционным ионообменником полистирольного типа. Показано, что для всех изученных наноструктурированных материалов удельная площадь поверхности может достигать очень высоких значений более $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, значительно превышающих значения для неупорядоченных силикагелей. Продемонстрировано изменение сорбционных свойств активных центров мезопористых материалов, а также возможность варьирования механизмов удерживания физиологически активных веществ при модификации кремнеземов функционализированными органосиланами. Показано, что при функционализации упорядоченных силикатных сорбентов типа МСМ-41 сохраняется

гексагональная структура мезопор. Прослежено изменение поверхности и объема пор при функционализации. Показано, что плотность силанольных групп для MCM-41 значительно меньше, чем на поверхности традиционных силикагельных сорбентов. Это приводит к меньшему сродству упорядоченного кремнезема к полярным молекулам растворителя и позволяет использовать его для извлечения, концентрирования и разделения полифенольных ФАВ из полярных сред, тогда как конкурентная сорбция молекул элюента снижает емкость по сорбату, приводит к изменению равновесных и кинетических параметров при сорбционном концентрировании и разделении ФАВ. В работе продемонстрированы способы снижения удельной плотности поверхностных силанольных групп путем прививки органосиланов, а также путем синтеза кремнеземных сорбентов в присутствии кверцетина и (+)-катехина.

В пятой главе представлены и обсуждены результаты изучения кинетики и равновесия сорбции полифенольных веществ наноструктурированными мезопористыми материалами в сравнении с данными для традиционных анионообменников полистирольного типа с различными степенями сшивки (гелевыми и макропористыми) и неупорядоченных мезопористых силикагелей. Показано, что упорядоченное расположение пор в виде «наносот» и узкое распределение пор по размерам (2.0-4.5 нм) приводит к очень значительному улучшению кинетики сорбции физиологически активных веществ благодаря меньшей дисперсии скоростей движения веществ в гексагональной системе мезопор по сравнению с неупорядоченным мезопористым силикагелем и анионообменниками полистирольного типа. Сорбционное равновесие в системе упорядоченный материал – раствор физиологически активного вещества устанавливается всего в течение нескольких минут.

Изучены коэффициенты распределения кверцетина, (+)-катехина и налингина из разных растворителей на высокоорганизованном сорбенте типа MCM-41 и его производными с аминогруппами, силицированными двумя типами производных силана, а также с аналогом MCM-41, синтезированным в присутствии кверцетина. Сделаны важные выводы относительно роли растворителя в таких системах. Показано, что адсорбция молекул растворителя на сорбционных центрах мезопористых материалов типа MCM-41 приводит к ухудшению сорбции флавоноидов из тех же растворов. Отмечено, что, на силикагелях сорбция полифенолов из растворителей, таких как этанол, практически не происходит, и напротив, сорбционная способность MCM-41, благодаря большей его гидрофобности, позволяет извлекать кверцетин из этанольных растворов. Применение ацетонитрила и этилацетата, как менее полярных растворителей, дает возможность использовать

мезопористые материалы в качестве сорбентов для флавоноидов с большей сорбционной емкостью по сравнению с неупорядоченными силикагелями. Прививка триметилсилана с образованием ковалентной связи Si-O с участием поверхностных силанольных групп препятствует адсорбции растворителя. Это снижает конкуренцию молекул элюента за сорбционные центры, увеличивает скорость транспорта молекул сорбатов и приводит к большей сорбционной емкости при росте селективности композита к молекулам полифенольных веществ. Обнаружено, что аминированные сорбенты проявляют наибольшую селективность полифенольным веществам, на 2-3 порядка превышающие селективность силицированных сорбентов.

В шестой главе экспериментально и теоретически изучена динамика сорбции полифенольных веществ высокоосновными анионообменниками и наноструктурированными кремнеземами в колонках, рассмотрены теоретические основы описания динамики сорбции. Получены асимптотические уравнения смешанно-диффузионной модели динамики сорбции при выпуклой изотерме и обосновано ее применение для описания сорбции физиологически активных веществ высокоорганизованными сорбентами с гексагональными мезопорами. Путем решения обратной задачи найдены параметры этой модели в процессах сорбции полифенолов, фитостеролов, фосфолипидов. Показано хорошее качество описания особенностей сорбционных фронтов с использованием модельных расчетов.

В седьмой главе исследовано сорбционное извлечение, концентрирование и разделение физиологически активных веществ с использованием мезопористых материалов типа MCM-41, композитов на его основе, а также материалов, синтезированных в присутствии кверцетина и (+)-катехина. Показано, что высокая сорбционная емкость высокоорганизованных сорбентов типа MCM-41 с системой гексагональных мезопор и их функционализированные аналоги позволяют значительно повысить достигаемые степени концентрирования по сравнению с традиционными силикагельными сорбентами. Исследованные свойства высокоорганизованных сорбентов позволили найти оптимальные условия сорбционного концентрирования. Показано, что оптимальные режимы реализуются в динамических условиях за счет значительного увеличения динамической сорбционной емкости "до проскока" по сравнению с неупорядоченными силикагелями. Показана большая перспективность использования мезопористых материалов типа MCM-41 и композитов на его основе для разделения близких по природе и сорбционным свойствам физиологически активных веществ, таких как кверцетин и (+)-катехин, в варианте фронтальной хроматографии.

В диссертации С.И. Карпова получено достаточно большое количество новых результатов, которые в целом правильно отмечены и в тексте самой диссертации, и в автореферате. Среди них особо следует еще раз подчеркнуть следующие новые результаты.

1. Показано, что узкое распределение пор по размеру и энергетическая однородность сорбционных центровnanostructured аналогов сорбента MCM-41 обуславливают улучшение сорбционных свойств по сравнению с неструктурными традиционными силикагелями. Показано, что при функционализации упорядоченных силикатных сорбентов типа MCM-41 сохраняется гексагональная структура мезопор. Прививка ионогенных модификаторов к матрице высокоорганизованного кремнезема позволяет увеличить селективность, повысить сорбционную емкость и величину коэффициентов распределения флавоноидов в системе раствор-сорбент. Показано, что плотность силанольных групп для MCM-41 значительно меньше, чем на поверхности традиционных силикагельных сорбентов. Это приводит к меньшему сродству упорядоченного кремнезема к полярным молекулам растворителя и позволяет использовать его для извлечения, концентрирования и разделения полифенольных веществ из полярных сред, тогда как конкурентная сорбция молекул элюента снижает емкость по сорбату, приводит к изменению равновесных и кинетических параметров при сорбционном концентрировании и разделении.

2 Показано, что упорядоченное расположение пор в виде «наносот» и узкое распределение пор по размерам приводит очень значительному улучшению кинетики сорбции физиологически активных веществ по сравнению с неупорядоченным мезопористым силикагелем и анионообменниками полистирольного типа. Сорбционное равновесие в системе упорядоченный материал – раствор физиологически активного вещества устанавливается всего в течение нескольких минут.

3. Получены асимптотические уравнения смешанно-диффузационной модели динамики сорбции при выпуклой изотерме и обосновано ее применение для описания сорбции физиологически активных веществ высокоорганизованными сорбентами с гексагональными мезопорами. Найдены параметры этой модели в процессах сорбции полифенолов, фитостеролов, фосфолипидов и показано хорошее качество описания особенностей сорбционных фронтов с использованием модельных расчетов.

4. Показана высокая эффективность высокоорганизованных материалов типа MCM-41 с системой гексагональных мезопор и их функционализированных аналогов для сорбционного извлечения, концентрирования и разделения физиологически активных веществ. Показано, что оптимальные режимы реализуются в динамических условиях за счет значительного увеличения динамической сорбционной емкости "до проскока" по сравнению

с неупорядоченными силикагелями. Показана большая перспективность использования мезопористых материалов типа МСМ-41 и композитов на его основе для разделения близких по природе и сорбционным свойствам физиологически активных веществ, таких как кверцетин и (+)-катехин, в варианте фронтальной хроматографии.

Материал диссертации дает представление, что автор в своей работе был нацелен на глубокое, всестороннее и практически значимое изучение высокоорганизованных материалов типа МСМ-41 с системой гексагональных мезопор и их функционализированных аналогов для сорбционного извлечения, концентрирования и разделения физиологически активных веществ. В работе он синтезировал целый ряд сорбционных материалов. В исследовании использовалось большое количество инструментальных методов исследования сорбентов и анализа составов фаз. Автор широко использовал математические методы описания кинетики и динамики сорбции. Он продемонстрировал свое очень хорошее владения всеми этими методами и теориями. Все это убеждает в достоверности результатов и обоснованности научных положений и выводов. Поэтому материал диссертации не вызвал возражений принципиального характера.

Однако есть замечания и вопросы по представленному тексту.

1. Не могу признать удачным текст первой главы диссертации, в которой автор в основном представил обзор литературы по вопросам теоретического описания кинетики и динамики сорбции. Вряд ли оправданно его стремление перечислить всех авторов, работавших в этой области, начиная с самых стародавних времен (тем более что в литературе давно имеется ряд книг и обзоров по этим вопросам). В результате список литературы чрезвычайно перегружен (включает 589 ссылок). Автор диссертации mestами не справляется с таким их количеством, результатом чего наблюдается повторение одних и тех же работ (ссылки 55 и 107, 314 и 352). Сам список литературы во многих моментах тоже удивляет, например упоминания работ по сорбции цианидов золота (ссылка 257), по кинетике хемосорбции газов (ссылка 262) и т.д. Правильнее было бы ограничиться более конкретной темой, близкой к изучаемой в диссертации проблеме, и осветить ее современное состояние. Такой обзор должен выглядеть отдельным, хотя и литературным, исследованием.

2. В разделе 3.1 приведены методики синтеза мезопористых наноструктурированных аналогов сорбента МСМ-41 и их модификации. Возникает вопрос, во всех ли случаях автор диссертации следовал описанным в литературе методикам, или же, по крайней мере, некоторые из них являются оригинальными? Это было важно подчеркнуть.

3. Имеются вопросы и замечания к частям глав 1 и 5, в которых обсуждается внутридиффузионная кинетика. Во-первых, в главе 5 не надо было повторять формулу (5.5), которая уже дважды приведена в главе 1 (формулы (1.12) и (1.15)). Во-вторых, там же дважды приведена одна и та же формула (1.11) и (5.2), да к тому же с неверным знаком в правой части. И, в-третьих, эти соотношения выведены для диффузии в сферической частице при постоянном коэффициенте внутренней диффузии и постоянной концентрации сорбата на внешней границе. Поэтому требуются пояснения, как были определены «изменения эффективных коэффициентов диффузии кверцетина во времени при его сорбции на АВ-17.», приведенные на рис. 5.1а.

4. В диссертации особое внимание уделяется кремнеземным сорбентам с «молекулярными отпечатками», полученными путем их синтеза в присутствии кверцетина и (+)-катехина с целью повышения их селективности. В то же время представленные в диссертации результаты кажутся в этом плане достаточно противоречивыми. С одной стороны, данные таблицы 5.3 показывают увеличение коэффициентов распределения кверцетина при сорбции на таких сорбентах из растворов в ацетонитриле. С другой стороны, данные на диаграммах 5.22 и 5.23 такое увеличение не демонстрируют. Возникают вопросы, насколько правомерно утверждать, что при таком синтезе образуются «молекулярные отпечатки», что они из себя представляют, и как должны работать?

5. При изучении динамики сорбции физиологически активных веществ использовались чрезвычайно короткие слои сорбента 2.5 см при диаметре слоя 1 см. На чем строится убеждение, что даже в этих случаях формируются режимы параллельного переноса сорбционных фронтов?

В итоге еще раз подчеркиваю большую значимость достигнутых в диссертации С.И. Карпова результатов. Указанные замечания не умаляют научную значимость проведенного исследования и общую положительную оценку работы. Работа выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне.

Полученные в диссертации С.И. Карпова результаты имеют очевидную большую практическую значимость. Разработанные в ней способы концентрирования и разделения физиологически активных веществ могут использоваться при их анализе и выделении растительного сырья.

Необходимо отметить очень хорошую степень опубликования результатов исследования – основные положения диссертации изложены автором в большом количестве публикаций в рекомендованных ВАК рецензируемых российских и зарубежных журналах, 4 патентах РФ на изобретения и многочисленных материалах конференций.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Диссертационная работа С.И. Карпова полностью отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года), предъявляемым к докторским диссертациям, с учетом соответствия паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в области исследований «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях», а ее автор Карпов Сергей Иванович заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент:

старший научный сотрудник кафедры физической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», доктор химических наук, профессор

Иванов Владимир Александрович

1 февраля 2021 г.

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена докторская диссертация – 02.00.04 – физическая химия.

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет

8 916 318 49 35

ivanov@phys.chem.msu.ru

