

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Карпова Сергея Ивановича
«Кинетика и динамика сорбции полифенольных физиологически активных
веществ наноструктурированными материалами», представленную на соискание
учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая
химия

Актуальность темы. Исследование сорбционных процессов с применением новых типов адсорбентов является одним из актуальных направлений современной физической химии, имеющим большое научное и прикладное значение. В последнее десятилетие произошёл взрывной рост в области синтеза и изучения свойств микро- и мезопористых неорганических, органических и металлогорганических материалов с каркасной структурой, перспективных в качестве сорбентов для разделения, концентрирования и аккумулирования веществ, катализаторов, систем хранения энергии и доставки лекарственных веществ. Важную роль при этом играют вопросы обобщения экспериментальных данных и развития теории сорбционных процессов в нанопористых материалах, к которым относятся, в частности, синтетические мезопористые кремнезёмы типа MCM-41 с жёсткой ненабухающей матрицей, впервые синтезированные в 1992 г. Решению этих проблем посвящена диссертационная работа С.И. Карпова, тема которой, бесспорно, **актуальна** и посвящена разработке методов синтеза и модификации кремнезёмных мезопористых материалов (ММ) и исследованию влияния их структуры и химии поверхности на закономерности динамики сорбции полифенольных соединений.

Наиболее важными результатами работы, определяющими ее **научную новизну**, по мнению оппонента, являются:

1. Разработаны методики темплатного синтеза мезопористых кремнезёмов типа MCM-41, модифицированных различными органосиланами, а также содержащих на поверхности пор геометрические отпечатки молекул природных соединений (кверцетина и (+)-катехина).
2. Показано, что упорядоченная гексагональная структура мезопор ($d_p = 2 - 10$ нм) с узким распределением диаметра пор по размерам и большой удельной поверхностью ($\sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$) способствует быстрому установлению равновесия сорбции и многократному увеличению сорбционной ёмкости новых сорбентов по сравнению с силикагелями и полимерными сорбентами.
3. Разработана модель смешанно-диффузионной динамики сорбции при выпуклой изотерме сорбции и подтверждено её применения для описания сорбции ФАВ мезопористыми сорбентами.
4. Доказано преимущество применения синтезированных мезопористых аналогов MCM-41 для динамического сорбционного концентрирования и хроматографического разделения природных ФАВ за счёт увеличения сорбционной ёмкости и увеличения эффективности колонки. Число теоретических

тарелок N с новыми сорбентами на 1-2 порядка выше, чем для традиционных полимерных и кремнезёмных сорбентов.

Практическая значимость работы заключается в том, что впервые проведены комплексные исследования по выявлению закономерностей сорбционных явлений в мезопористых кремнезёмных сорбентах и их модифицированных аналогах, которые являются основанием для их целенаправленного практического использования в сорбционных и разделительных технологиях с участием природных соединений.

Диссертационная работа представлена в традиционной форме и состоит из введения, семи глав, выводов и списка литературы (589 наименований) и приложения. Работа изложена на 388 страницах, содержит 103 рисунка и 40 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформированы её цель и задачи, представлены новизна, теоретическая и практическая значимость выполненной работы, положения, выносимые на защиту, и личный вклад автора.

В первой главе представлен обзор литературы по закономерностям сорбции физиологически активных веществ (ФАВ) (полифенолов и неполярных жирорастворимых веществ) полимерными (ионообменными) и неорганическими (кремнезёмы) материалами. Рассмотрено влияние структуры и природы функциональных групп этих материалов на равновесные и кинетические параметры ФАВ в динамических условиях. На основе анализа литературных данных отмечено, что публикации по применению мезопористых сорбентов типа МСМ-41 и его аналогов для сорбции ФАВ малочисленны, что позволило автору в рамках данного исследования чётко сформулировать цель и задачи диссертационного исследования.

Вторая глава посвящена описанию объектов исследования – природных ФАВ (полифенолов, фосфолипидов, фитостеролов), а также известных из литературных данных способов их сорбционно-хроматографического выделения, разделения и определения в растительном сырье, лекарственных формах и физиологических жидкостях.

В третьей главе (экспериментальная часть) описаны способы получения мезопористых сорбентов (аналогов МСМ-41), методики их модификации как с помощью традиционных органосиланов, так и органосилана с ионогенной четвертичной аминогруппой, а также методики изучения структурных характеристик синтезированных сорбентов и степени прививки для модифицированных образцов.

В четвёртой главе рассмотрены физико-химические свойства синтезированных мезопористых сорбентов, произведена оценка их геометрической структуры и индекса гидрофобности. Показано, что прививка органосиланов к МСМ-41 способствует росту устойчивости к агрессивным средам, а экранирование силикатной основы и уменьшение плотности силанольных групп позволяет увеличить её гидротермальную стабильность и расширить круг анализируемых объектов (как полярных, так и неполярных). Прививка модifikатора с ионогенными четвертичными аминогруппами приводит к возрастанию

электростатических и ион-дипольных взаимодействий. В этой главе приведены результаты исследования другого типа сорбентов – мезопористых кремнезёмов с молекулярными отпечатками природных соединений (кверцетина и (+)-катехина) и показано, что добавка этих флавоноидов при синтезе позволяет увеличить селективность материала к полифенольным соединениям.

В пятой главе рассмотрены данные по равновесным характеристикам сорбции ФАВ и кинетики их сорбции на синтезированных мезопористых материалах. Установлено, что в широком интервале концентраций сорбатов изотермы сорбции могут быть описаны уравнением БЭТ, адаптированным к описанию сорбции из жидких растворов. Представлены данные о влиянии природы растворителя и pH раствора на способность к концентрированию исследованных ФАВ и селективного их разделения. Показано, что если на силикагелях полифенолы из этанольного раствора не сорбируются, то сорбционная способность синтезированных мезопористых материалов вследствие более высокой гидрофобности позволяет извлекать эти природные вещества из этанольных растворов. Упорядоченное строение и узкое распределение пор и быстрый массоперенос ФАВ в процессах концентрирования и хроматографического разделения ФАВ.

Шестая глава посвящена теоретическому рассмотрению сорбции полифенолов полимерными сорбентами (ионообменниками) и мезопористыми кремнезёмами. Разработана асимптотическая модель смешанно-диффузационной динамики сорбции при выпуклой изотерме сорбции и проведена экспериментальная проверка этой модели на примере известных и новых сорбентов.

В седьмой главе представлены экспериментальные данные по определению полифенолов методами ТСХ, ВЭЖХ и спектрометрии в модельных смесях растворителей. При этом сорбционное извлечение, концентрирование и разделение ФАВ проведено с использованием синтезированных мезопористых материалов типа МСМ-41. Приведены оптимальные режимы при динамическом сорбционном концентрировании ФАВ с использованием разработанной модели динамики сорбции.

Достоверность результатов определяется применением комплекса современных физико-химических методов (низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, термогравиметрии, газовой, жидкостной хроматографии, рентгеновской спектроскопии, ИК-спектроскопии, растровой (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и др.) на сертифицированном оборудовании. Обоснованность научных положений, выводов и заключений диссертационного исследования обеспечивается их внутренней непротиворечивостью, соответствием модельных представлений и эксперимента, совпадением полученных результатов с данными независимых исследований.

Замечания по диссертационной работе.

1. В выводе 1 указано, что «установлена взаимосвязь сорбционной способности наноструктурированных кремнезёмов с их строением и условиями получения». Что

понимает автор под улучшением сорбционной способности? Количество адсорбированного вещества в статических условиях или улучшение кинетики сорбции в динамических условиях?

2. Что означает утверждение о том, что «перераспределение сорбционных центров между объёмом и поверхностью кремнезёма обеспечивают более быстрое установление равновесия сорбции флавоноидов»? (вывод 2). По мнению оппонента, все адсорбционные центры находятся на поверхности пор, а не в объёме твёрдого адсорбента.

3. По мнению оппонента, название главы 1 (Обзор литературы) «Сорбционные методы при определении органических веществ» является неудачным, так как изложенный материал затрагивает более широкий круг вопросов, связанных с описанием свойств различных сорбентов, получением мезопористых сорбентов методом темплатного синтеза, а также с рассмотрением теоретических представлений о динамике сорбции в пористых телах, напрямую не связанных с аналитическим определением органических веществ.

4. На странице 10 автореферата написано, что во второй главе, которая называется «Объекты исследования» представлен перечень использованных в работе реактивов и характеристики оборудования. Между тем в диссертации эта глава (стр. 89-95) не содержит такой информации, а фактически представляет собой обзор литературы по общим характеристикам исследованных в работе ФАВ и методам их выделения и концентрирования.

Замечания редакторского характера.

1. Изложение обзора литературы (глава 1) в виде 44 отдельных подпунктов является очень сложным с точки зрения восприятия целостности рассматриваемых проблем.

2. Величина R_f в п. 3.3.2.2.1 (стр. 110) названа относительной хроматографической подвижностью в условиях ТСХ. Между тем в соответствии с номенклатурой ИЮПАК эта величина называется фактором задержки (retardation factor).

3. В библиографическом списке чередуются ссылки с полными и сокращёнными наименованиями журналов.

4. На стр. 37 автореферата стилистическая ошибка «близких по свойствам физиологически активных веществ за улучшение кинетики» (?).

Указанные замечания не оказывают существенного влияния на общую положительную оценку научной и практической значимости работы.

Следует отметить соответствие полученных результатов поставленным целям и задачам, полноту их изложения и представления на престижных международных и российских симпозиумах и конференциях. Результаты работы были доложены на престижных международных и российских симпозиумах и конференциях. Основные результаты диссертации опубликованы в виде 34 статей, из них 21 – в изданиях, индексируемых в базах данных WoS и/или Scopus, получено 4 патента РФ.

Автореферат полностью соответствует тексту диссертации.

Заключение. Диссертационная работа Карпова С.И. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором теоретических и экспериментальных исследований решена научная проблема по созданию новых наноструктурированных пористых материалов и их применению для концентрирования, разделения и очистки природных физиологически активных веществ, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие фармацевтической, пищевой, сельскохозяйственной отраслей промышленности страны. Диссертационная работа Карпова С.И. «Кинетика и динамика сорбции полифенольных физиологически активных веществ наноструктурированными материалами» соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия и полностью соответствует всем требованиям, представленным к докторским диссертациям в соответствии с критериями, установленными п. 9-11,13,14 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённых постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335), а её автор, Карпов Сергей Иванович заслуживает присуждения искомой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

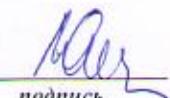
Заведующий кафедрой
физической химии и хроматографии
ФГБОУ ВО «Самарский национальный
исследовательский университет
имени академика С.П. Королева»,
доктор химических наук
(02.00.04 – физическая химия),
профессор

443086, г. Самара, Московское ш., д. 34

Тел. 89277651960

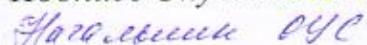
E-mail: onuchakla@mail.ru

01.02.2021


подпись

Onuchak Людмила Артёмовна

Подпись Onuchak L.A. заверяю


Научный руководитель




подпись