Протокол № 413

заседания диссертационного совета Д 212.038.08

от 18.02.2021

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 23 человек. Присутствовали на заседании 17 человек.

Председатель: д. хим. наук, профессор Введенский Александр Викторович

Присутствовали: д. хим. наук, профессор Введенский Александр Викторович, д. хим. наук, профессор Семенов Виктор Николаевич, к. хим. наук Сладкопевцев Борис Владимирович, д. хим. наук, профессор Бобрешова Ольга Владимировна, д. хим. наук, профессор Бутырская Елена Васильевна, д. хим. наук, профессор Котова Диана Липатьевна, д. хим. наук, профессор Кравченко Тамара Александровна, д. хим. наук, профессор Пономарева Наталия Ивановна, д. хим. наук, профессор Селеменев Владимир Федорович, д. хим. наук, профессор Семенова Галина Владимировна, д. хим. наук, профессор Шапошник Владимир Алексеевич, д. хим. наук, профессор Хохлов Владимир Юрьевич, д. хим. наук, доцент Васильева Вера Ивановна, д. хим. наук Завражнов Александр Юрьевич, д. хим. наук, доцент Козадеров Олег Александрович, д. хим. наук, доцент Кострюков Виктор Федорович, д. хим. наук, доцент Томина Елена Викторовна.

Официальные оппоненты:

Иванов Владимир Александрович, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», химический факультет, кафедра физической химии, научно-исследовательская лаборатория строения конденсированных систем, старший научный сотрудник

Долгоносов Анатолий Михайлович, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, лаборатория сорбционных методов, ведущий научный сотрудник;

Онучак Людмила Артемовна, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», химический факультет, кафедра физической химии и хроматографии, профессор.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Слушали:

Защиту диссертационной работы Карпова Сергея Ивановича «Кинетика и динамика сорбции полифенольных физиологически активных веществ наноструктурированными мезопористыми материалами» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

В обсуждении диссертационной работы приняли участие: Кравченко Т.А., д. хим. наук; Шапошник В.А., д. хим. наук, Введенский А.В., д. хим. наук.

Постановили:

На основании протокола № 1 счетной комиссии считать, что диссертация Карпова Сергея Ивановича отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к докторским

диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Результаты голосования: 17 – за; против – нет; недействительных бюллетеней – нет

По результатам обсуждения работы принято следующее **заключение**:

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.038.08, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ», МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК
аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 18.02.2021 г., № 413

О присуждении Карпову Сергею Ивановичу, гражданину РФ, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Кинетика и динамика сорбции полифенольных физиологически активных веществ наноструктурированными мезопористыми материалами» по специальности 02.00.04 – физическая химия принята к защите 16.11.2020 (протокол заседания № 410) диссертационным советом Д 212.038.08, созданного на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет», Минобрнауки России, 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, приказ Минобрнауки РФ 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Карпов Сергей Иванович, 1976 года рождения, работает доцентом кафедры аналитической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет», Минобрнауки России.

Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Кинетика многокомпонентной сорбции минеральных ионов и ароматических аминокислот ионитами» защитил в 2002 г. в диссертационном совете Д 212.038.08, созданном на базе Воронежского государственного университета.

Диссертация выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет», Минобрнауки России.

Официальные оппоненты:

Иванов Владимир Александрович, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», химический факультет, кафедра физической химии, научно-исследовательская лаборатория строения конденсированных систем, старший научный сотрудник;

Долгоносов Анатолий Михайлович, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, лаборатория сорбционных методов, ведущий научный сотрудник;

Онучак Людмила Артемовна, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», химический факультет, кафедра физической химии и хроматографии, профессор

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)» г. Москва, в своем положительном заключении, подписанном Калиничевым Анатолием Ивановичем, доктором химических наук, главным научным сотрудником лаборатории физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, указала, что диссертационное исследование Карпова Сергея Ивановича представляет завершенную научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований решена фундаментальная научная проблема, имеющая существенное значение для развития физической химии. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия, а именно как научное исследование о количественных взаимодействиях между химическим составом, структурой вещества и его свойствами, в том числе в (п. 3) – Установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях, (п. 7) – Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, (п. 10) – Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции, согласно которым в диссертационной работе изучены роль наноструктурированности в сорбционных свойствах кремнеземов различной степени упорядоченности. В диссертационной работе Карпова С.И. содержится решение научной проблемы, имеющей важное теоретическое и практическое значение, она вносит значительный вклад в физическую химию сорбционных процессов.

По объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Карпова Сергея Ивановича «Кинетика и динамика сорбции полифенольных физиологически активных веществ наноструктурированными материалами» соответствует требованиям п.п. 9, 10 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24.09.2013 г. № 842 (в ред. постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335), а ее автор, Карпов Сергей Иванович, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Соискатель имеет 117 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 38 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 34 работы. Из 34 статей 21 проиндексирована в базе данных Web of Science и Scopus. Все опубликованные работы посвящены установлению роли наноструктурированности мезопористых материалов в улучшении их сорбционных свойств. Личный вклад автора составляет 90 %, общий объем работ – 19,5 печ. л.

Наиболее значительные работы по теме диссертации:

1. Фронтальная динамика сорбции молекул мезопористыми материалами типа МСМ-41/ Б. М. Даринский, **С. И. Карпов**, В. Ф. Селеменев, О. О. Крижановская // Журнал физической химии. – 2019. – Т.93. – № 9. – С. 1385–1391.

2. Хроматографическое разделение и концентрирование кверцетина и (+)-катехина с использованием мезопористых композитов на основе МСМ-41 / С**.И. Карпов** [и др.] // Журнал физической химии. – 2015. – Т.89, № 5. – С.855–860.

3. Karpov S.I. Studies on functionalized mesoporous materials. Part I: characterization of silylized mesoporous material of type MCM-41 / S. I. Karpov, F. Roessner, V. F. Selemenev // Journal of Porous Materials. 2014. – Vol. 21. – P. 449.

На диссертацию и автореферат поступило 5 отзывов: д.х.н., проф. Цизина Г.И. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова), д.х.н., проф. Майстренко В.Н. (Башкирский государственный университет), д.х.н., проф. Суханова П.Н. (Воронежский государственный университет инженерных технологий), д.ф.-м.н., профессора Веницианова Е.В. (Институт водных проблем РАН), д.х.н., проф. Курбатовой С.В. (Самарский национальный исследовательский университет имени акад. С.П. Королева).

Все отзывы положительные. В них отмечается актуальность диссертации, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов. Замечания носят частный характер и определяют перспективу дальнейших исследований в предложенном диссертантом направлении.

Выбор оппонентов и ведущей организации обосновывается наличием публикаций в соответствующей области исследования и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана концепция улучшения сорбционных свойств кремнеземов, основанная на преимуществах наноструктурированных мезопористых сорбентов по сравнению с неупорядоченными материалами, взаимосвязи их сорбционной способности со строением;

предложен подход к гидротермальному золь-гель синтезу упорядоченных кремнеземов, основанный на учете взаимодействий структуроопределяющих поверхностно активных темплатов с силикатной матрицей, и обеспечивающий получение структурированных сорбентов с узким распределением пор по размерам; большая удельная площадь поверхности, доступность и энергетическая однородность сорбционных центров мезопористых материалов позволяют многократно (в 3-15 раз) увеличить сорбционную емкость мезопористых аналогов МСМ-41 по сравнению с силикагелями;

доказана перспективность использования наноструктурированных материалов для увеличения эффективности сорбционных процессов выделения, разделения и концентрирования полифенольных веществ, реализуемых в динамических условиях; упорядоченность кремнезема МСМ-41 с гексагональной структурой мезопор, узкое распределение пор по размерам обуславливают преимущества в кинетике сорбции полифенольных веществ по сравнению с неупорядоченными кремнеземами и полимерными сорбентами.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана ключевая роль наноструктурированности мезопористых материалов в улучшении их сорбционных свойств;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных физико-химических методов анализа: низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной спектроскопии, позволивший разработать подход к синтезу кремнеземов, отражающий учет структуры и степени упорядоченности материалов; методы ИК-спектроскопии с приставкой *in situ* нагревания, термогравиметрии и экспериментальные методики оценки гидрофобности по конкурентной адсорбции воды и толуола и др. расширяют возможности выбора способов модификации наноструктурированных мезопористых кремнеземов для варьирования природы сорбционных центров;

изложены доказательства улучшения сорбционных свойств наноструктурированных кремнеземов, по сравнению с силикагелями, при прививке органосиланов; химическая модификация МСМ-41 дает возможность комбинировать преимущества полимерных ионообменников и материалов с жесткой ненабухающей матрицей; прививка ионогенных органосиланов к матрице кремнезема позволяет увеличить селективность композитов МСМ-41, повысить сорбционную емкость и величину коэффициентов распределения флавоноидов в системе раствор-сорбент; модификация наноструктурированного материала неполярными органосиланами способствует росту эффективности сорбентов в процессах разделения близких по природе ФАВ в динамических условиях;

раскрыты особенности диффузионных моделей, используемых при описании кинетики сорбции полифенолов синтезированными мезопористыми кремнеземами, позволяющие учитывать смешанно-диффузионный механизм процесса; моделирование кинетики сорбции в рамках моделей со смешанно-диффузионным контролем позволило

оптимизировать условия динамического концентрирования и обосновать увеличение эффективности хроматографического разделения полифенолов на наноструктурированных материалах;

изучена взаимосвязь условий синтеза, химического состава и структуры с сорбционной способностью упорядоченных мезопористых материалов; сформулированы теоретические представления о сорбционных свойствах наноструктурированных аналогов МСМ-41 и композитов с привитыми группами функционализированных органосиланов; перераспределение сорбционных центров между объемом и поверхностью кремнезема обеспечивают более быстрое установление равновесия сорбции флавоноидов; увеличение сорбционной емкости при высокой доступности сорбционных центров повышает эффективность извлечения, концентрирования и разделения веществ в динамических условиях; подавление конкурентной адсорбции растворителя при модификации способствует увеличению коэффициентов диффузии полифенолов при их сорбции из растворов в полярных растворителях, что позволяет проводить хроматографическое разделение близких по природе флавоноидов.

проведена модернизация модели смешанно-диффузионной динамики сорбции для прямоугольных изотерм, состоящая в ее модифицировании с получением асимптотических решений для выпуклых изотерм, что позволяет обосновать увеличение эффективности упорядоченных аналогов МСМ-41 по сравнению с неструктурированными силикагелями в процессах сорбционного концентрирования и хроматографического разделения полифенольных веществ; оптимизация динамического сорбционного концентрирования веществ на нанокомпозитах типа МСМ-41 в рамках разработанной модели смешанно-диффузионной динамики сорбции, позволяет с использованием критерия эффективности повысить полноту использования емкости сорбента и снизить потери целевого компонента при его сорбции.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны новые и усовершенствованы существующие способы синтеза и модификации наноструктурированных аналогов МСМ-41 и их нанокомпозитов;

определены направления практического использования высокоупорядоченных материалы типа МСМ-41 в качестве сорбентов для сорбционного выделения, концентрирования, хроматографического разделения и определения близких по физико-химическим свойствам полифенолов;

представлены методические рекомендации по способам концентрирования и разделения флавоноидов, неполярных витаминов групп A, D, E на мезопористых аналогах МСМ-41 и их композитах; предложены принципы оптимизации динамического сорбционного концентрирования органических веществ и выбора рациональных условий выделения ФАВ из отходов промышленных, сельскохозяйственных производств, позволяющие сократить число стадий при динамическом сорбционном выделении и концентрировании веществ на упорядоченных материалах, снизить расход токсичных растворителей для выделения и концентрирования полифенолов. Разработанные способы получения органо-неорганических материалов с привитыми функциональными группами, с молекулярными отпечатками кверцетина и (+)-катехина, а также методы разделения флавоноидов и получения антоцианового красителя, предложенные в настоящей работе, являются новыми, подтверждены патентами Российской Федерации (№№ RUS 2438780, 2491989, 2646805 и 2302436 соответственно).

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ результаты получены путем систематических исследований с применением современного сертифицированного оборудования, комплекса современных методов исследования, обоснованы калибровки, показана воспроизводимость результатов исследования в различных условиях;

теория, построенная на известных данных и фактах, в том числе для предельных случаев (новых наноструктурированных материалов), согласуется с опубликованными экспериментальными данными по кинетике и динамике сорбции полифенольных веществ;

идея базируется на анализе сорбции полифенольных веществ в динамических условиях упорядоченными кремнеземами в сравнении с традиционными силикагелями;

использованы авторские данные по методикам синтеза аналогов МСМ-41, кинетике и динамике сорбции полифенольных веществ;

установлено, что полученные автором результаты независимых методов исследования согласуются между собой, а в ряде случаев с данными, представленными в литературе.

Личный вклад соискателя состоит в формулировании научной проблемы, определении цели и обосновании объектов и задач исследования, анализе и систематизации литературных данных, планировании и выполнении эксперимента, обработке и обобщении комплекса экспериментальных и расчетных данных, интерпретации результатов, формулировке выводов и положений, выносимых на защиту; подготовке публикаций по теме выполненной работы (совместно с соавторами).

Диссертация Карпова С.И. на соискание ученой степени доктора химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в развитии теории и практики **физической химии поверхностных явлений**. Соискателем установлена взаимосвязь сорбционной способности наноструктурированных мезопористых кремнеземов с их строением и условиями получения. Сформированы теоретические представления о механизме сорбции физиологически активных веществ с учетом структуры, пористости и распределения сорбционных центров по поверхности впервые синтезированных мезопористых кремнеземов. Отмечен существенный вклад кинетики сорбции органических веществ материалами с узким распределением пор по размеру и большой площадью поверхности. В диссертации представлено развитие теории динамики сорбции физиологически активных веществ мезопористыми материалами различной степени упорядоченности. Доказано улучшение сорбционных свойств мезопористых кремнеземов, а также возрастание эффективности сорбционного процесса в динамических условиях по сравнению с классическими неупорядоченными сорбентами.

В диссертации Карпова С. И. соблюдены установленные Положением о присуждении ученых степеней критерии, которым должна отвечать диссертация на соискание ученой степени доктора наук.

В диссертации Карпова С. И. отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

На заседании 18.02.2021 г. диссертационный совет принял решение присудить Карпову С.И. ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 6 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 17, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета Введенский Александр Викторович

Ученый секретарь
диссертационного совета Сладкопевцев Борис Владимирович

18.02.2021 г.