

“УТВЕРЖДАЮ”

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Ордена
Трудового Красного Знамени Института химии
силикатов им. И.В.Гребенщикова Российской
академии наук

академик  В.Я.Шевченко

“19”  2016 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В.Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)

Диссертация “Пористые алюмосиликаты со слоистой и каркасной структурой: синтез, свойства и разработка композиционных материалов на их основе для решения задач медицины, экологии и катализа” выполнена в лаборатории исследования наноструктур ИХС РАН.

В период подготовки диссертации соискатель Голубева Ольга Юрьевна работала в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Федеральное агентство научных организаций (ФАНО России) в должности научного сотрудника (2003-2007 г.), старшего научного сотрудника (2007-2009 г.), ведущего научного сотрудника (2009 г. по наст. время).

В 1998 г. окончила Санкт-Петербургский государственный Технологический институт по специальности инженер-химик-технолог.

Диссертацию на соискание ученой степени кандидат химических наук защитила в совете, созданном при Федеральном государственном бюджетном

учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В.Гребенщикова Российской академии наук

По результатам рассмотрения диссертации “Пористые алюмосиликаты со слоистой и каркасной структурой: синтез, свойства и разработка композиционных материалов на их основе для решения задач медицины, экологии и катализа” принято следующее заключение:

Диссертационная работа Голубевой Ольги Юрьевны на тему “ Пористые алюмосиликаты со слоистой и каркасной структурой: синтез, свойства и разработка композиционных материалов на их основе для решения задач медицины, экологии и катализа” выполнена в соответствии с Основными направлениями фундаментальных исследований РАН в рамках планов научных исследований ИХС РАН, госрегистрации № 01200712506, № 01201052580, № 01201353830. Проведенные исследования поддержаны грантами Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ): № 06-08-00202, № 09-03-12192, № 11-03-92476-МНТИ_а, № 07-03-00846-а , № 09-03-12192-офи_м, № 11-03-00492-а, № 12-03-33012 мол_а_вед, № 14-03-00626-а, № 14-03-00235-а, Программами фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН и Программами Президиума РАН, грантами Санкт-Петербургского Научного Центра (2005, 2006г г.), грантами Правительства Санкт-Петербурга для молодых кандидатов наук (2006, 2007 гг.), государственным контрактом от 30 сентября 2009 г. № 02.740.11.0454 (отв. исполнитель 2-го этапа). Результаты и методологические подходы авторы были отмечены премией имени Л. Эйлера в области естественных и технических наук Правительства Санкт-Петербурга за выдающиеся научные результаты в области науки и техники в 2009 г., первой премией конкурса молодежной комиссии Президиума Санкт-Петербургского Научного центра РАН в номинации «химия и науки о материалах», 2008 г., премией Фонда содействия отечественной науке

“Лучшие кандидаты наук РАН-2004”.

Актуальность работы обусловлена необходимостью разработки новых инновационных материалов и технологий для создания новых лекарственных препаратов или форм их доставки, новых композиционных материалов с улучшенными свойствами, катализаторов и сорбционных материалов, а также необходимостью решения задач импортозамещения.

Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертации. В диссертации представлены результаты полученные лично Голубевой О.Ю. в лаборатории физико-химии наноразмерных систем (2003-2009 гг.) и лаборатории исследования наноструктур (2009-2016 гг.). Голубевой О.Ю. был осуществлен анализ литературы, постановка задач и планирование исследования, проведение большей части работ по синтезу и исследованию материалов, анализу и интерпретации результатов исследований, написанию публикаций и патентов. Работа была поддержана грантами, в которых Голубева О.Ю. являлась руководителем.

Степень достоверности результатов проведенных исследований определяется использованием в работе целого комплекса методов физико-химического и структурного анализа (рентгеновской дифракции, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, адсорбции бензола, ртутной порометрии, ионометрии, пламенной фотометрии, ИК и УФ-спектроскопии, методом ЯМР, дифференциально-термического анализа, методом динамического рассеяния света), а также стандартизированных методик исследования биологической и каталитической активности образцов, воспроизводимостью результатов исследования в различных условиях, подтверждается корреляцией результатов, полученных различными методами, а также сопоставлением полученных результатов с имеющимися литературными данными.

Научная новизна результатов исследования. Получены новые

физико-химические данные о влиянии условий гидротермального синтеза (температуры, давления, продолжительности синтеза, природы исходных реагентов, наличия перемешивания, условий старения исходных гелей) на микроструктурные, пористо-текстурные и морфологические характеристики алюмосиликатов со структурой ММТ и цеолитов ряда структур. Образцы со структурой ММТ с нанотрубчатой морфологией были получены впервые. Получены новые данные о влиянии условий синтеза на положение областей кристаллизации цеолитов ряда структур в широком диапазоне отношений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Впервые проведено исследование гемолитической активности в отношении эритроцитов человека целого ряда синтетических алюмосиликатов разного состава и морфологии. Определены оптимальные составы и морфологии алюмосиликатов, подходящие для решения ряда задач, в частности, разработки систем доставки лекарственных препаратов пролонгированного действия. Впервые получены результаты исследования влияния цеолитной матрицы на состояние и размеры стабилизируемых в ней наночастиц и кластеров серебра, а также проведено изучение каталитической и биологической активности полученных серебро-содержащих материалов. Абсолютно новыми являются результаты, свидетельствующие о том, что конъюгация наночастиц серебра с антимикробными пептидами может рассматриваться как один из способов снижения токсичности антибиотиков. Показано, что модификация синтетических алюмосиликатов биоконъюгатами наночастиц серебра и антимикробных пептидов позволяет получить новые биоцидные сорбенты.

Научная и практическая значимость. В работе разработаны физико-химические основы направленного синтеза пористых алюмосиликатов заданного химического состава, структуры и морфологии, что позволяет получить новые знания фундаментального характера, а также разработать новые композиционные материалы для решения целого круга задач. Полученные в работе фундаментальные результаты, разработанные материалы и методы синтеза могут быть использованы при получении новых

катализаторов, антибиотиков с оптимальными свойствами, полимер-неорганических нанокомпозитов с улучшенными и новыми свойствами, эффективных сорбентов ионов тяжелых металлов и органических молекул, носителей лекарственных веществ пролонгированного действия, систем адресной доставки лекарственных препаратов, антимикробных сорбентов медицинского назначения.

Ценность научных работ соискателя. Голубевой О.Ю. было показано, что направленный гидротермальный синтез позволяет получать пористые алюмосиликаты со слоистой и каркасной структурами с заданными характеристиками, такими как фазовый и химический состав, размер частиц, катионно-обменная емкость, пористо-текстурные характеристики, морфология и свойства поверхности. Установлено, что исследованные синтетические алюмосиликаты по ряду характеристик, таких как сорбционная способность по отношению к ионам тяжелых металлов, органическим молекулам, лекарственным веществам превосходят природные аналоги. Показано, что использование синтетических алюмосиликатов с заданными характеристиками позволяет значительно расширить сферы их возможного применения – в качестве носителей лекарственных препаратов, матриц для стабилизации наноструктур и кластеров, сорбентов медицинского назначения, а также даст возможность проведения модельных экспериментов для решения ряда фундаментальных задач. Полученные результаты носят как фундаментальный так и прикладной характер, были опубликованы в рецензируемых отечественных журналах (Физика и химия стекла, Журнал прикладной химии, Журнал общей химии), в высоко рейтинговых зарубежных журналах (Microporous and Mesoporous Materials, Applied Clay Science), и защищены в форме патентов.

Специальность, которой соответствует диссертация. Диссертация соответствует специальности 02.00.04 физическая химия, так как полученные результаты и положения, выносимые на защиту, отражают связь между химическим составом, структурой вещества и свойствами пористых

алюмосиликатов различного химического состава, что соответствует формуле специальности. Разработаны физико-химические основы направленного гидротермального синтеза пористых алюмосиликатов с заданными характеристиками, исследовано влияние различных факторов на ход их гидротермальной кристаллизации, осуществлен синтез монтмориллонитов и цеолитов различных структур, исследованы их физико-химические, пористо-текстурные, сорбционные свойства. Установлена связь между составом полученных соединений и их сорбционной способностью и биологической активностью. Результаты проведенного исследования соответствуют следующим пунктам паспорта специальности:

п. 5. Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в условиях высоких температур и давлений.

п. 7. Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физикохимическая гидродинамика, растворение и кристаллизация

п. 11. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции

п. 12. Физико-химические основы процессов химической технологии

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем. По теме диссертации опубликовано 73

печатные работы, из них 27 статей в международных и российских рецензируемых журналах, 4 главы в сборниках, 4 патента на изобретения.

Основное содержание работы изложено в журналах, рекомендованных ВАК и включенных в международные научные базы данных, наиболее значимые из которых следующие:

1. Голубева, О.Ю. Гидротермальный синтез магниевосиликатного монтмориллонита для полимер-неорганических нанокомпозитов / О.Ю. Голубева, Э.Н. Корыткова, В.В. Гусаров // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т.78. – №1. – С.26-33.

2. Голубева, О.Ю. Гибридные наноструктуры на основе слоистых силикатов и азотсодержащих органических соединений / О.Ю. Голубева О.С. Доманова, В.Л. Уголков, В.В. Гусаров // Журнал общей химии. – 2007.– Т. 7. – №2. – С.246-251.
3. Голубева, О.Ю. Нанокompозиты на основе полиимидных термопластов и магниевосиликатных наночастиц со структурой монтмориллонита / О.Ю. Голубева, В.Е. Юдин, А.Л. Диденко, В.М. Светличный, В.В. Гусаров // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т.80. – вып.1. – С.106-110.
4. Голубева, О.Ю. Слоистые силикаты со структурой монтмориллонита. Получение и перспективы применения для полимерных нанокompозитов / О.Ю. Голубева, В.В. Гусаров // Физика и химия стекла. – 2007. – Т.33. – №3. – С.334-340.
5. Голубева, О.Ю. Синтез и исследование антимикробной активности биоконъюгатов наночастиц серебра и эндогенных антибиотиков // О.Ю. Голубева, О.В. Шамова, Д.С. Орлов, Т.В. Пазина, А.С. Болдина, И.А. Дроздова, В.Н. Кокряков // Физика и химия стекла. – 2010. – V.37. – N 1. – P. 108-116.
6. Голубева, О.Ю. Исследование кристаллизации цеолитов в системе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-(TEA)}_2\text{O-H}_2\text{O}$ / О.Ю. Голубева, Е.А. Николаева, А.Е. Лапшин // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37. – №4. – С.426-432
7. Голубева, О. Ю. Синтетические наноглины со структурой монтмориллонита: получение, структура и физико-химические свойства / О.Ю. Голубева, Н.Ю. Ульянова, Т.Г. Костырева, И.А. Дроздова, М.В. Мокеев // Физика и химия стекла. – 2013. – Т.39. – № 5. – С. 753-763.
8. Голубева, О. Ю. Синтез и исследование каталитической активности цеолита Rho с различным содержанием наночастиц серебра / О.Ю. Голубева, Н.Ю. Ульянова, Л.Н. Куриленко // Физика и химия стекла. – 2013. – Т. 39. – № 6. –С. 57-63.
9. Голубева, О.Ю. Адсорбция тиамин гидрохлорида (витамина В₁) синтетическими слоистыми силикатами со структурой монтмориллонита /

О.Ю. Голубева, С.В. Павлова // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. – № 3. – С. 496-502.

10. Голубева, О. Ю. Синтез цеолита со структурой паулингита / О.Ю. Голубева, Н.Ю. Ульянова, А.В. Яковлев // Физика и химия стекла. – 2015. – Т. 41. – № 4. – С. 552-557.

11. Голубева, О.Ю. Стабилизация наночастиц и кластеров серебра в пористых цеолитных матрицах различных структур / О.Ю. Голубева, Н.Ю. Ульянова // Физика и химия стекла. – 2015. – Т. 41. – № 5. – С. 726-736

12. Голубева, О.Ю. Исследование текстурных и адсорбционных характеристик синтетического цеолита со структурой паулингита / О.Ю. Голубева, Н.Ю. Ульянова, А.В. Яковлев // Физика и химия стекла. – 2015. – Т. 41. – Т 6. – С. 872-880.

13. Голубева, О.Ю. Адсорбция метиленового голубого из водных растворов синтетическими монтмориллонитами систематически меняющегося состава / О.Ю. Голубева, С.В. Павлова // Физика и химия стекла. – 2016. – Т. 42. – N 2. – С.291-299.

В международных рецензируемых журналах:

1. Golubeva, O.Yu. Effect of synthesis conditions on hydrothermal crystallization, textural characteristics and morphology of aluminum-magnesium montmorillonite / O.Yu. Golubeva // Microporous and Mesoporous Materials. – 2016. – V. 224. – P. 271-276.

2. Golubeva, O.Yu. Adsorption and in vitro release of vitamin B1 by synthetic nanoclays with montmorillonite structure / O.Yu. Golubeva, S.V. Pavlova, A.V. Yakovlev // Applied Clay Science. – 2015. – V. 112-113. – P. 10-16.

3. Yakovlev, A.V. Synthesis optimization of lysozyme manolayer-coated silver nanoparticles in aqueous solution / A.V. Yakovlev, O.Yu. Golubeva // Journal of Nanomaterials (Hindawi Publishing corporation). – 2014. (DOI: 10.1155/2014/460605).

Патенты:

1. Патент RU. Способ получения водорастворимого бактерицидного препарата / Голубева О.Ю., Шамова О.В., Терновая (Ульянова) Н.Ю., Орлов Д.С, Кокряков В.Н., Шевченко В.Я., Корнева Е.А. – Регистрационный № 2502259. Заявка 2012123787/10 от 10.07.2013. Оpubл. 27.12.2013- 5с.
2. Патент RU. Способ получения синтетического аналога цеолита паулингит / Голубева О.Ю., Терновая Н.Ю., Яковлев А.В. - Регистрационный № 2507000. Заявка 2012151418/04 от 30.11.12. опубл.20.02.14- 5с.
3. Патент RU. Способ получения сорбента для очистки растворов от ионов тяжелых металлов / Голубева О.Ю., Ульянова Н.Ю., Яковлев А.В., Дякина М.П. – Регистрационный номер № 2561117. Заявка 2014113882 от 08.05.2014. опубл.20.08.2015. – 5с.
4. Патент RU. Способ получения синтетического цеолита структурного типа Rho / Голубева О.Ю., Ульянова Н.Ю. Заявка 2014113882 от 18.09.2014. (положительное решение).

Диссертация Голубевой Ольги Юрьевны на тему “Пористые алюмосиликаты со слоистой и каркасной структурой: синтез, свойства и разработка композиционных материалов на их основе для решения задач медицины, экологии и катализа” представляет собой самостоятельно выполненную автором научно-квалификационную работу, результаты которой вносят вклад в решение актуальных проблем химической технологии, в частности гидротермальной кристаллизации алюмосиликатов различной морфологии, и физической химии силикатов, а также направлены на решение целого ряда практических задач, таких как новых получение антибиотиков с оптимальными свойствами, полимер-неорганических нанокомпозитов с улучшенными и новыми свойствами, эффективных сорбентов ионов тяжелых металлов и органических молекул, носителей лекарственных веществ пролонгированного действия, систем адресной доставки лекарственных препаратов, антимикробных сорбентов медицинского назначения. Работа полностью соответствуют критериям

Положения о порядке присуждения ученых степеней, предъявленным к докторским диссертациям.


Диссертация “Пористые алюмосиликаты со слоистой и каркасной структурой: синтез, свойства и разработка композиционных материалов на их основе для решения задач медицины, экологии и катализа” Голубевой Ольги Юрьевны рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 физическая химия.

Заключение принято на совместном заседании научно-методических советов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук от 28 апреля 2016 г.


Присутствовало на заседании 36 чел., из них 7 докторов наук. Результаты открытого голосования: “за” 36 чел., “против” нет, “воздержалось” нет, протокол № 4 от 28 апреля 2016 г.

Заключение рекомендовано к утверждению Ученым советом ИХС РАН от 18 мая 2016 г., протокол № 3.

Председатель совместного
заседания научно-методических
советов ИХС РАН


А.Е.Лапшин, д.х.н.,
зам.директора ИХС РАН

Секретарь заседания


Л.П.Ефименко, д.х.н.,
уч.секретарь ИХС РАН