

“УТВЕРЖДАЮ”

Ректор

федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования “Санкт-Петербургский
государственный технологический институт
(технический университет)”

доктор технических наук

 Шевчик А.П.

“19”  2016 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Голубевой Ольги Юрьевна 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”, представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности – 02.00.04 физическая химия

Актуальность темы диссертации. Диссертация посвящена актуальной проблеме разработки физико-химических основ получения новых искусственных пористых силикатных материалов с заданными характеристиками, являющимися перспективными матрицами для создания новых функциональных материалов для медицины, экологии, катализа и др. Поставленные в диссертации задачи направлены на получение новых инновационных материалов и технологий, пригодных, в частности, для решения задачи импортозамещения лекарственных препаратов, включая разработку новых способов их адресной доставки в организме человека. Тематика диссертации отвечает приоритетному направлению развития науки, технологии и техники в РФ “Индустрия наносистем”, а также соответствует направлению “Технологии получения и обработки функциональных

наноматериалов” из Перечня критических технологий Российской Федерации. Таким образом, тема диссертации О.Ю. Голубевой, несомненно, актуальна.

Работа выполнена в соответствии с планом научных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии силикатов Российской академии наук (ИХС РАН) и была поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований, программ фундаментальной исследований Отделения химии и наук о материалах РАН и Программ Президиума РАН.

Структура и содержание работы. Диссертация изложена на 438 страницах, включает 158 рисунков, 57 таблиц. Диссертация состоит из 9 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Список литературы содержит 484 наименования. Диссертация и автореферат оформлены по требованиям ГОСТа Р7.0.11-2011.

Первая глава представляет собой аналитический обзор имеющихся в литературе данных. Глава содержит сведения об особенностях структуры и свойств слоистых и каркасных алюмосиликатов, а также о методах их синтеза. Кратко описаны основные имеющиеся в литературе данные, посвященные синтезу слоистых силикатов со структурой монтмориллонита и цеолитов. Автором выделены наиболее перспективные направления практического использования пористых алюмосиликатов со слоистой и каркасной структурами, такие как получение полимер-неорганических нанокомпозитов, материалов медицинского назначения, сорбентов и катализаторов. Отдельно выделено направление, связанное с использованием наночастиц серебра и пористых матриц для получения новых лекарственных средств и препаратов. В главе 2 описаны объекты и методы исследования. В главах 3-9 представлены экспериментальные результаты, полученные автором. В главе 3 представлены экспериментальные результаты исследования гидротермальной кристаллизации монтмориллонита систематически меняющегося состава $\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{2(1-x)}, \text{Mg}_{2x})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и исследованию свойств полученных соединений. Глава 4 посвящена синтезу и исследованию цеолитов в системе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}$

Na₂O-K₂O-TEAON где TEAON – гидроксид тетраэтиламмония, в широком диапазоне отношений SiO₂/Al₂O₃ (от 5 до 19), а также в системе SiO₂-Al₂O₃-Na₂O-K₂O(R₂O), где R=Li⁺, Na⁺, Rb⁺, Cs⁺, Ba²⁺, катионы тетраэтиламмония, тетрапропиламмония и тетрабутиламмония. Особое внимание уделено синтезу и исследованию цеолитов со структурами паулингита, Rho и Beta. В главе 5 представлены результаты исследования взаимодействия азотсодержащих органических соединений с поверхностью синтетического монтмориллонита, а также показана возможность получения полимер-неорганических нанокомпозитов на их основе. В главе 6 представлены результаты исследования сорбционной способности синтетических алюмосиликатов со структурой ММТ и цеолитов ряда структур, а также их смесей по отношению к ионам тяжелых металлов (на примере ионов свинца), органическим катионам (на примере метиленового голубого), и лекарственным препаратам (на примере тиамин гидрохлорида) из водных растворов. В главе 7 представлены результаты исследования возможности использования синтетических слоистых силикатов со структурой монтмориллонита и цеолитов в качестве носителей лекарственных препаратов. Описаны результаты исследования десорбции модельного лекарственного препарата в водных средах с различных значений рН. Приведены результаты исследования токсичности на примере гемолитической активности исследуемых алюмосиликатных матриц. Глава 8 посвящена исследованию стабилизации наночастиц и кластеров серебра в цеолитах, изучению каталитических свойств и биологической активности полученных материалов. Глава 9 посвящена разработке биоактивных комплексов на основе пористых алюмосиликатов, наночастиц серебра и антимикробных пептидов. Особое внимание уделено выбору метода синтеза наночастиц серебра биомедицинского назначения.

Содержание автореферата полностью соответствует основным положениям диссертации

Научная новизна. Все выводы, изложенные в диссертации и автореферате можно признать новыми. Новизна подтверждается, в том числе,

публикациями в российских и ряде зарубежных журналах и наличием четырех патентов.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Голубевой О.Ю. вынесено на защиту 6 положений, связанных с установлением физико-химических основ управляемого гидротермального синтеза алюмосиликатов с заданными характеристиками, выявлением достоинств полученных синтетических алюмосиликатов по сравнению с природными аналогами, установлением закономерностей “состав-структура-свойство”, расширением сфер применения синтетических цеолитов и монтмориллонитов и получением новых технически ценных композиционных материалов. В конце каждой из 9 глав диссертации имеются “Выводы”. Работу завершает “Заключение” из 10 пунктов, отражающее общее содержание диссертации и выводы по главам. Выводы и заключения соответствуют приведенному в диссертации обширному экспериментальному материалу. Подробное, логичное и убедительно проиллюстрированное изложение содержания диссертации позволяет однозначно оценить соответствие положений, выносимых на защиту, и сделанных выводов заявленной цели и конкретным задачам работы. Результаты диссертационной работы полностью отражены в публикациях. Основные результаты работы опубликованы автором лично и в соавторстве в 73 научных работах, включая 29 статей в рецензируемых научных журналах (в том числе 24 - в изданиях, рекомендованных ВАК), в четырех патентах РФ, а также прошли апробацию на 26-ти авторитетных международных и российских научных конференциях. С учетом всего вышеизложенного результаты работы представляются достоверными, а сформулированные автором выводы – обоснованными.

Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Достоверность результатов исследования подтверждается очень большим объемом экспериментальных исследований, наличием высокопрецизионного

оборудования, в том числе специальных современных реакторов для гидротермального синтеза Premex Avalon, а также целым набором взаимодополняющих методов исследования структуры, физико-химических и биохимических свойств полученных алюмосиликатов и материалов на их основе. На экспериментальных кривых зависимостей обозначены доверительные интервалы. Интерпретация механизмов физико-химических процессов и обнаруженных явлений строится на анализе экспериментального материала и литературных данных.

Значимость для науки и практики полученных автором результатов.

Научное и практическое значение результатов диссертации определяется возможностью получения на основе изученных закономерностей пористых алюмосиликатов со структурой монтмориллонитов и цеолитов со сложной структурой паулингита, Beta и Rho с заданными характеристиками. Следует отметить сокращение длительности и упрощение целого ряда технологических процессов синтеза цеолитов. Самостоятельное научное и практическое значение имеют результаты по установлению сорбционных и каталитических свойств синтезированных алюмосиликатов. Нельзя не отметить результаты по синтезу конъюгатов на основе алюмосиликатов, наночастиц серебра и природных пептидов, обладающих одновременно и высокой антимикробной активностью, и достаточно низкой гемолитической активностью, что делает их перспективными адсорбентами нового поколения – обладающими антибиотическими свойствами и низкой токсичностью.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Автором достаточно полно представлены собственные рекомендации по возможному использованию полученных результатов – это и разработка 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. Все эти направления

представляются достаточно перспективными и вероятными для развития. Результаты диссертации могут быть также полезны для реализации “Биомедицинских и ветеринарных технологий” и “Технологий снижения потерь от социально значимых заболеваний”, входящих в Перечень критических технологий Российской Федерации.

Результаты исследования, представленные в диссертации Голубевой О.Ю., могут быть использованы в организациях, занимающихся разработкой сорбентов, катализаторов, полимер-неорганических нанокompозитов и новых лекарственных препаратов и средств их доставки, в частности, в Федеральных государственных образовательных учреждениях высшего профессионального образования: Московском государственном университете, Санкт-Петербургском государственном университете, Санкт-Петербургском государственном технологическом институте, Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева, в Федеральных государственных бюджетных учреждениях науки: Институте высокомолекулярных соединений РАН, Институте экспериментальной медицины, в учреждениях Минздрава России, например, в ФГБУ “НИИ онкологии им. Н.Н. Петрова.

Соответствие диссертации паспорту специальности.

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 его свойствами на примере пористых алюмосиликатов различного химического состава, что соответствует формуле специальности. В работе разработаны физико-химические основы направленного гидротермального синтеза пористых алюмосиликатов с заданными характеристиками, исследовано влияние различных факторов на ход гидротермальной кристаллизации соединений выбранных структур, осуществлен синтез монтмориллонитов и цеолитов различных структур, исследованы их физико-химические, пористо-текстурные

и сорбционные свойства. Установлена связь между составом полученных соединений и их сорбционной и биологической активностью.

По работе можно высказать следующие вопросы и замечания:

1. Что для автора является критерием отнесения серебряных агрегатов к кластерам или наночастицам и какими методами были определены размеры кластеров и наночастиц? На сегодняшний день однозначно есть сведения только о малых 1-4 нейтральных кластерах, сформированных в твердом аргоне.

2. Как диагностировался полезный с точки зрения медицины эффект от кластеров и от наночастиц?

3. Почему автор считает, что наблюдаются только молекулярные ионы, а нейтральные молекулярные кластеры отсутствуют? Свидетельством присутствия молекулярных ионов являются данные ЭПР, которые в работе отсутствуют. На основании спектроскопии поглощения нельзя определять вид молекулярных кластеров, т.к. спектры поглощения для кластеров с $n = 2-70$ лежат в одном спектральном диапазоне в УФ области.

4. Неясно, каким образом 0,2-0,3 % наночастиц серебра с диаметром 15 нм образуют слой на поверхности частиц-носителей размером 30-50 нм.

5. Предлагаемый автором метод гидротермального синтеза алюмосиликатных носителей обладает малой производительностью и достаточно трудоемок, следует пояснить его преимущества по сравнению с природными минералами.

В заключение, можно констатировать, что диссертационная работа О.Ю. Голубевой представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком научном уровне, содержит важные научные и прикладные результаты, часть из которых уже в ближайшее время найдет применение в современном производстве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа Голубевой Ольги Юрьевны “Пористые алюмосиликаты со слоистой и каркасной структурой: синтез, свойства и разработка композиционных материалов на их основе для решения задач медицины, экологии и катализа” является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение. Диссертация О.Ю. Голубевой отвечает требованиям, предъявляемым в докторских диссертациях в соответствии с “Положением о порядке присуждения ученых степеней” (пункт 9), утвержденным постановлением правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. Автор диссертации Голубева Ольга Юрьевна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов федерального государственного бюджетного учреждения высшего профессионального образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) от 14.09.2016 протокол № 2.

Отзыв подготовлен заведующим кафедрой, профессором, доктором технических наук Пантелеевым Игорем Борисовичем.

Заведующий кафедрой химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов ФБГОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», доктор технических наук (специальность 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов), профессор



Пантелеев Игорь Борисович

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

Тел. (812) 316-67-65

e-mail: panteleev@inbox.ru