

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертационной работе

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»,

представленной к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность темы.

Широкое использование природных и синтетических пористых алюмосиликатов и других микропористых оксидов началось с 50х годов прошлого столетия, что было связано с их высокой поглотительной способностью по отношению к малым молекулам. Пористые алюмосиликаты применяли для улучшения теплоизолирующих качеств окон, при создании автомобильных кондиционеров, холодильников, воздушных тормозов на грузовиках, стиральных порошков и т.д. Большие внутренние объемы пористого пространства, поры молекулярных размеров, регулярность кристаллических структур, а также разнообразность химических составов позволяли адаптировать структуру и свойства. Учитывая это, были разработаны высокоактивные и селективные катализаторы, а также адсорбенты и иониты с высокой емкостью и селективностью. В нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, пористые алюмосиликаты сделали возможным получение дешевого и неэтилированного бензина. Разработанные процессы эксфолиации и получения органомодифицированных слоистых алюмосиликатов позволили получить дешевые синтетические композитные волокна и пластмассы с новыми качествами и высокими эксплуатационными характеристиками. Цеолиты также используются для решения экологических проблем и в качестве осушителей органических растворителей и газов.

Можно сказать, что к началу 21 века были получены впечатляющие успехи, как в области создания синтетических алюмосиликатов, так и в области их практического применения. Вместе с тем, инновационный потенциал этих перспективных материалов далеко не исчерпан. Его развитие связано с разработкой методов синтеза новых высокопористых алюмосиликатов со слоистой и каркасной структурой, заданного химического состава, структуры и морфологии, а так же получения на их основе материалов для решения актуальных задач медицины, экологии и

катализа. В настоящее время установлена принципиальная возможность получения синтетических алюмосиликатов со структурой монтмориллонита в золь-гель процессах при гидротермальных условиях. Работы такой направленности проводятся в ведущих мировых научных центрах и по заданию корпораций. Публикационная активность по данному направлению в мировой научной литературе весьма высока. Вместе с тем, известные методики синтеза были осуществлены только в лабораторном масштабе с небольшим выходом, вследствие чего промышленное применение синтетических глины является очень незначительным. Очевидно, что разработка эффективных методов получения пористых алюмосиликатов со слоистой и каркасной структурой, пригодных для промышленной реализации является актуальной научной задачей. Для этого требуются данные о закономерностях влияния температуры, давления, типа прекурсоров, соотношения их концентраций на структуру и физико-химические свойства формирующихся продуктов, а так же испытания полученных материалов для решения задач медицины, экологии и катализа.

В связи изложенным выше, тема диссертационной работы 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 актуальной.

Диссертация выполнена в соответствии с подразделами программы ФНИ государственных академий наук в рамках планов научных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии силикатов Российской академии наук (ИХС РАН), номера госрегистрации № 01201052580, № 01201353830, а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 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), Программ фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН и Программ Президиума РАН, Грантов Санкт-Петербургского Научного Центра, Правительства Санкт-Петербурга для молодых кандидатов наук.

Кратко остановимся на содержании диссертации. Работа написана на 438 страницах машинописного текста. Структура диссертации классическая и включает введение (стр. 6-20) аналитический обзор научной литературы (стр.21-66), и 8 глав, описывающих проведенные экспериментальные исследования. Тематически диссертация включает два глобальных раздела. Первый отражает достижения автора в разработке методов гидротермального

синтеза алюмосиликатов со слоистой и каркасной структурой, обоснование механизма влияния условий синтеза и различных модификаторов на их структуру и формирование активных центров. Вторая часть посвящена изучению процессов сорбции ионов тяжелых металлов, органических молекул, красителей на полученных материалах, как основы их модификации с целью создания новых катализаторов, носителей лекарственных веществ, сорбентов, представляющих интерес для решения экологических проблем.

В структуре диссертации главы 2, 3 и 4 (стр.69-221) посвящены разработке методов синтеза, синтезу, исследованию физико-химических свойств и текстурных характеристик слоистых и каркасных алюмосиликатов в зависимости от температурного режима, давления, соотношения компонентов, введения добавок и пр. Главы 5-9(стр.222-382) включают ориентированные фундаментальные исследования, направленные на поиск возможных путей практического приложения полученных материалов. Работа содержит 58 рисунков, 57 таблиц. Список литературы содержит 484 наименования.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04-физическая химия в разделах «Физико-химические основы процессов химической технологии» и «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях».

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, опираются на методологию, созданную ведущими отечественными и зарубежными научными школами, творчески развитую О. Ю. Голубевой применительно к тематике и объектам исследования. Автором доказана возможность целенаправленного химического конструирования пористых алюмосиликатных материалов с заданными характеристиками в условиях гидротермальной кристаллизации неорганических гелей или оксидов/гидроксидов металлов в системах с различными анионным и катионным составами и рН. Результаты и методологические подходы автора 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».

Достоверность результатов на уровне экспериментальных исследований, относящихся к проведению синтеза пористых

алюмосиликатов со слоистой и каркасной структурой, определяется глубокой проработкой и творческим осмыслением передовых результатов в данной области и корректностью применения положительно зарекомендовавших себя методов гидротермального синтеза, предложенными новыми необычными подходами, на которые получены патенты РФ. Полученные в диссертации результаты по изучению физико-химических свойств синтезированных наноматериалов и композитов на их основе являются достоверными, поскольку базируются на прямом эксперименте, проведенном с использованием комплекса методов физико-химического и структурного анализа, а также стандартизированных методик исследования. Сделанные выводы согласуются с современными представлениями о механизмах гидротермального синтеза алюмосиликатов со слоистой и каркасной структурой, и не противоречат известным литературным данным, характеризующим сходные структуры, и их физико-химические свойства.

Среди результатов диссертации наибольший научный и практический интерес вызывают разработанные автором методы направленного синтеза слоистых алюмосиликатов со структурой монтмориллонита. Такие материалы, как показано в диссертации О.Ю.Голубевой, имеют значительные преимущества по сравнению с природными глинами группы монтмориллонита, поскольку обладают большими отношениями габаритов пластин к их толщине, хорошей смешиваемостью с неполярными полимерами, возможностью функционализации органическими полярными группами, присоединенными к неорганическим слоям непосредственно в процессе синтеза. Нанокompозиты синтезированных алюмосиликатов с полимерами проявляют пониженную проницаемость и улучшенные механические свойства, включая увеличение модуля упругости и уменьшение линейного термического расширения, по сравнению с базовыми гомополимерами.

В работе на основе полученных данных проведено обобщение, характеризующее процессы адсорбции ионов тяжелых металлов, органических молекул, красителей, молекул лекарственных препаратов на синтетических алюмосиликатах со слоистой и каркасной структурой, в том числе содержащих полярные органические группы (карбоксильные, амино-) на сорбционных поверхностях, что можно охарактеризовать как научное достижение в области физической химии.

Интересные результаты получены в области исследования адсорбционных и десорбционных свойств синтетических слоистых алюмосиликатов, с разной степенью изоморфного замещения атомов магния на алюминий, что позволило выявить ионообменный механизм адсорбции и

диффузионно-контролируемую десорбцию. В результате установлены оптимальные составы для создания носителей лекарственных препаратов с контролируемой скоростью высвобождения действующего начала.

Новые данные получены при разработке нанокомпозитов на основе синтетических цеолитов с инклюдированными наночастицами серебра, представляющих интерес в качестве катализаторов окисления водорода и оксида углерода, что показано на основе сравнения степеней превращения на немодифицированных цеолитах и на нанокомпозитах с серебром.

Значительный объем диссертационной работы посвящен изучению биологической активности соединений включения наночастиц серебра в цеолитах и нанокомпозитов на основе конъюгатов наночастиц серебра с полипептидами, инклюдированными в полости цеолитов. Автором показано, что такие комплексы обладают высокой антимикробной активностью и потенциально могут рассматриваться как перспективные антимикробные сорбенты медицинского назначения.

Надо сказать, что именно главы 5-9 вызвали наибольшее количество вопросов и замечаний:

1. В настоящее время возник научный бум, связанный с использованием различных типов соединений включения в качестве перспективных систем доставки лекарственных препаратов, где в качестве хозяина выступают разнообразные органические соединения, как правило, биоразлагаемые в процессе применения (циклодекстрины, мицеллы, полимерные контейнеры, липосомы и др.) В чем преимущества неорганических носителей на основе слоистых и каркасных алюмосиликатов по сравнению с органическими биоразлагаемыми структурами?
2. В литературе, посвященной разработке систем доставки лекарственных препаратов на пористых носителях, довольно много работ, посвященных исследованию мезопористого оксида кремния. Проводилось ли автором сравнение сорбционной способности цеолитов и мезопористого оксида кремния? Какие преимущества цеолитов и слоистых силикатов по сравнению с мезопористым оксидом кремния видит автор.
3. В работе показана возможность использования цеолитов, модифицированных наночастицами серебра в ряде неорганических реакций, однако, не проведено обоснование использования серебра вместо других каталитически активных металлов в этих процессах. Представляло бы как научный, так и практический интерес проведение сравнения каталитической эффективности цеолитов, модифицированных различными металлическими наночастицами.

4. Из текста диссертации неясно, почему при получении цеолитов, модифицированных наночастицами серебра, использовали аммиачный комплекс серебра, а не более простую методику ионного обмена, например, с использованием нитрата серебра?

5. В работе исследована возможность использования синтетических пористых алюмосиликатов в качестве носителей лекарственных препаратов. С этой целью была исследована динамика высвобождения модельного препарата – тиамин из алюмосиликатных матриц в средах, моделирующих различные среды организма, в частности среды желудка, кишечника, а также другие физиологические среды организма (плазму крови). Таким образом, синтезированные алюмосиликаты представляются как перспективные в качестве носителей лекарственных веществ, обеспечивающих пролонгированный выход препаратов как при пероральном (через желудочно-кишечный тракт), так и парентеральном введении (в виде инъекций в кровь). Какие исследования необходимо провести дополнительно для передачи этих разработок для биомедицинских изысканий?

Замечания по работе в целом. К сожалению, автору не удалось обойтись без грамматических ошибок и опечаток, которые встречаются достаточно часто. Возможно, это связано с очень большим объемом рукописи.

Разделы диссертации, обозначенные как «Выводы», будь то выводы по главам, или в целом по диссертации, по сути, являются не выводами, а описанием проделанной работы. В них отсутствует ответ на вопрос: почему?, а часто нет и констатации как.

Оценивая диссертацию в целом, можно заключить, что она является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области физической химии: установлены закономерности формирования слоистых и каркасных алюмосиликатов в гидротермальных условиях и функциональные особенности их композитов с наночастицами металлов и биополимерами, определяемые свойствами поверхности и адсорбционными взаимодействиями. Результаты исследования представляют практический интерес 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. По теме

диссертации опубликовано 27 статей в международный и российских рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 4 патента на изобретения, сделаны многочисленные доклады на международных и отечественных научных конференциях по профилю работы.

Автореферат и публикации соответствуют основному содержанию диссертации.

Диссертационная работа «Пористые алюмосиликаты со слоистой и каркасной структурой: синтез, свойства и разработка композиционных материалов на их основе для решения задач медицины, экологии и катализа» отвечает критериям, установленным п. 9. Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 № 842, а ее автор Голубева Ольга Юрьевна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент,

Заведующий лабораторией

«Химия гибридных наноматериалов
и супрамолекулярных систем»

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
153045 г. Иваново ул. Академическая д.1

тел. (0932-35-18-59)

e-mail: ava@isc-ras.ru

доктор химических наук (02.00.01-неорганическая химия, 02-00-04-физическая химия),

профессор

Агафонов Александр Викторович

Подлинность подписи проф. Агафопова А.В. Удостоверяю.

Ученый секретарь ИХР РАН

К.В.Иванов

