

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ
им. А.Н. НЕСМЕЯНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК



119991, ГСП-1, Москва, В-334,
ул. Вавилова, 28
Тел. 499-135-92-02, Факс 499-135-50-85.
E-mail: LARINA@INEOS.AC.RU

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Химический факультет
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы,
д.1, стр. 3

Председателю диссертационного совета
Д 501.001.50
д.х.н., проф. Немухину А.В.

24.11.16 № *12111-2145/258*

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН) направляет Вам отзыв ведущей организации на диссертационную работу Рычковой Светланы Александровны, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия на тему: «Физико-химические закономерности сорбции полярных органических соединений различных классов на пористом микродисперсном детонационном наноалмазе».

Сообщаем коды нашей организации:

ИНН 7736026603; КПП 773601001; ОКАТО 45293558000;

ОКПО 02698683; ОКВЭД 73.10; ОКТМО 45398000; ОГРН 1027739900264

Ученый секретарь ИНЭОС РАН

д.х.н.



С.Е. Любимов

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН)

_____ академик РАН А.М. Музафаров

«24»

2016 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ
о диссертации Рычковой Светланы Александровны «Физико-химические
закономерности сорбции полярных органических соединений различных
классов на пористом микродисперсном детонационном наноалмазе»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности
02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Рычковой Светланы Александровны посвящена изучению адсорбционных свойств нового сорбента – пористого микродисперсного детонационного наноалмаза (ПМДН). **Актуальность** ее сомнению не подлежит, поскольку поиск и разработка селективных гидролитически и термически стойких сорбентов является важной для современной физической и аналитической химии задачей. **Научная новизна** диссертационной работы С.А. Рычковой заключается в детальном изучении и установлении физико-химических закономерностей сорбции полярных органических соединений различных классов, в том числе, и сложного химического строения на поверхности ПМДН, модифицированного различными способами.

В **литературном обзоре** (294 источника) рассмотрены основные закономерности адсорбции из растворов на поверхности твердого тела, проанализированы современное состояние исследований в области изучения структуры и химии поверхности наноалмазов детонационного синтеза, а также принципы и практика применения твердофазной экстракции (на примере биологически важных витаминов). Глубина и критичность анализа имеющейся литературы говорят о незаурядной эрудиции автора и серьезности ее подхода к научным исследованиям.

В **экспериментальной части** для изучения структуры, химии поверхности и адсорбционных свойств пористого микродисперсного детонационного наноалмаза С.А. Рычковой использован широкий спектр современных физико-химических методов исследования: рентгеновская порошковая дифрактометрия (РД), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС), низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, ИК-спектроскопия, титриметрия. Для изучения адсорбционных свойств ПМДН измеряли адсорбцию полярных органических соединений различных классов в статическом (адсорбция из растворов) и динамическом (в аппаратурном оформлении ВЭЖХ) режимах.

В целом диссертантом выполнен колоссальный объем экспериментальной работы. Ее результаты представлены на 256 страницах машинописного текста, содержит 47 таблиц и 118 рисунков, а также 30 стр. приложения. Каждая зависимость подтверждается тщательностью эксперимента, большим числом экспериментальных точек с минимальным их разбросом от усредненных кривых. Поэтому **достоверность результатов и обоснованность вытекающих из них научных положений и выводов** не вызывают сомнения.

Более полного исследования сорбционных и хроматографических свойств детонационных алмазов трудно себе представить. Автор детально изучает адсорбционные свойства нового сорбента на основе ПМДН с использованием полярных органических соединений, обладающих свойствами кислот, оснований и амфотерных соединений. Установлены изменения свойств пористого микродисперсного детонационного наноалмаза при модифицировании его поверхности кислотами и щелочами, выявлены факторы, определяющие энергию и селективность адсорбции тестовых соединений различной природы и строения, в том числе водорастворимых витаминов. Кроме того, автором исследованы взаимосвязи между физико-химическими дескрипторами, сольватохромными параметрами и хроматографическим удерживанием сорбатов. Также в работе изучено влияние рН и состава водно-органической подвижной фазы на удерживание ионогенных сорбатов. Полученные данные позволяют регулировать селективность сорбции полярных сорбатов различных классов на поверхности ПМДН.

Практическая значимость работы С.А. Рычковой заключается в том, что на основании данных по изучению закономерностей адсорбции тестовых ионогенных сорбатов на поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза предложен механизм адсорбции ионогенных ароматических соединений сложного химического строения (водорастворимых витаминов) на поверхности сорбента. С использованием этих данных автором выбраны условия хроматографического разделения модельной смеси исследованных водорастворимых витаминов.

Изучена возможность применения пористого микродисперсного детонационного наноалмаза в качестве сорбента для твердофазной экстракции водорастворимых витаминов из водных и водно-органических растворов. Кроме того, исследованы закономерности адсорбции водо- и жирорастворимых витаминов на имеющихся сорбентах различной природы (ПМДН, Strata Traditional C18-E, Strata-X, Strata Traditional NH₂/WAX, Strata Traditional CN, Силохроме 120, SiO₂-PVP-4 (силикагель, модифицированный поливинилпирролидоном), сверхсшитых полистиролах Purosep-200, MN-202, MN-270, активированном угле БАУ-II) с использованием метода твердофазной экстракции. Проведено сравнение степени извлечения водо- и жирорастворимых витаминов на различных сорбентах и определена динамическая емкость сорбентов по отношению к каждому витамину.

При общей положительной оценке работы необходимо сделать некоторые **замечания**, прежде всего, относительно этой последней части работы, относящейся к твердофазной экстракции сорбатов:

Сравнение эффективности различных сорбентов в процессах твердофазной экстракции корректно только при условии сравнимости размеров зерна сорбентов. Между тем размер частиц наноалмазного сорбента составляет 1.6-2.5 мкм, для Purosep-200 он существенно больше - 30-140 мкм, а для промышленных сорбентов MN-202 и MN-270 он лежит в пределах 300-800 мкм. Для 200 мг крупных гранул двух последних сорбентов скорость потока обрабатываемого раствора (0.5-1.5 мл/мин) слишком велика. Этим может быть объяснен пологий вид выходных кривых (рис. 95-97) при сорбции и десорбции аналитов на двух последних полимерных сорбентах. Кроме того, MN-270 является

микропористым сорбентом, предназначенным для исключения крупных молекул типа цианокобаламина, тогда как Purosep-200 и MN-202 имеют и более крупные поры, что, по-видимому, не было учтено. К сожалению, фирмы-производители обычно не указывают истинную природу сорбентов и потребителям трудно ориентироваться в этих вопросах. Вероятно, по этой причине автор неверно указывает химическую структуру сорбента Strata-X в табл. 42 на стр. 176. На самом деле, сорбент представляет собой пористый полидивинилбензол с вкраплениями поли-N-винилпирролидона. Последний призван обеспечить прямую смачиваемость сухого сорбента водными растворами, тогда как сверхсшитые полистиролы не имеют полярных групп и требуют предварительного кондиционирования. Из описания эксперимента работы не ясно, было ли выполнено это условие.

Из несущественных замечаний по работе можно упомянуть нечеткость ссылки на способ получения гидроксида калия (стр. 77), отсутствие зарядов при ионах на рис. 45 (стр. 116), (крайне редкие) невыправленные опечатки (на стр. 59, 80 и 129).

Перечисленные замечания не влияют на высокую оценку проведенного научного исследования. С.А. Рычкова выполнила большое, разностороннее и важное исследование, заслуживающее самой высокой оценки. Выводы обоснованы и сомнений не вызывают.

Результаты, полученные в диссертационной работе С.А. Рычковой, опубликованы в 15 работах (из них 4 в журналах из списка ВАК) и обсуждены на международных и всероссийских конференциях. Автореферат и публикации полностью отражают научные результаты, приведенные в диссертации.

Полученные в рецензируемой диссертационной работе результаты могут использоваться в Институте химии Санкт-Петербургского государственного университета, Самарском национальном исследовательском университете имени академика С.П. Королева, НИИ Химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (технический университет), Новосибирском государственном

университете, Самарском государственном техническом университете и ряде других учреждений науки.

Диссертационная работа С.А. Рычковой выполнена на современном теоретическом и экспериментальном уровне и полностью соответствует требованиям п. 9 Положения ВАК РФ «О порядке присуждения ученых степеней» (постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 года в редакции от 21.04.2016 года), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Рычкова Светлана Александровна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв заслушан и обсужден на заседании лаборатории стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН (протокол № 8, «15» ноября 2016 г.).

Заведующий лабораторией
стереохимии сорбционных процессов,
д.х.н. 02.00.03 – «органическая химия»,
профессор

Даванков Вадим Александрович

Подпись профессора В.А. Даванкова

ЗАВЕРЯЮ

Ученый секретарь ИНЭОС РАН

д.х.н.



 С.Е. Любимов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН»

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, Москва, 119334, ул. Вавилова, 28

Тел. +7 (499) 135-92-02

e-mail: larina@ineos.ac.ru

www.ineos.ac.ru