

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук Гуськова Владимира Юрьевича  
на тему: «НОВЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ РЯДА  
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: ПОЛУЧЕНИЕ,  
СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ В ХИРАЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ» по  
специальности 02.00.04 (Физическая химия)

**Актуальность темы исследования.** Изучение сорбции энантиомеров на хиральных сорбентах – актуальная тема, в связи с тем, что огромное количество биологически активных веществ обладают хиральными структурами, разработка способов разделения, концентрирования, выделения энантиомеров с использованием сорбционных и хроматографических методов безусловно представляет как теоретический, так и прикладной интерес. Подходы в этом направлении с применением супрамолекулярных структур могут быть весьма плодотворными.

**Научная новизна.** В работе впервые изучены физико-химические характеристики адсорбции широкого круга органических соединений на адсорбентах на основе урацила и его производных, меламина, циануровой кислоты и др. Показано, что модифицирование поверхности адсорбентов компонентами, способными к образованию двумерных сетчатых супрамолекулярных структур, вносит свой специфический вклад в удерживание органических соединений. Выявлен так называемый «размерный эффект», который объяснен тем, что для молекул меньшего размера, чем полость адсорбента, термодинамически выгоднее адсорбция внутри полости, в то время как для больших по размеру молекул влияние энтропийного фактора делает более выгодной адсорбцию вне полости.

Показано, что модификация поверхности гидроксиг-6-метилурацилом приводит к меньшему росту полярности, чем прогнозировалось, исходя из структуры модификатора. В тоже время модифицирование адсорбентов соединениями, образующими 2D-сетчатые структуры, приводит к большему росту полярности адсорбентов, чем при модифицировании «1D-структурами». Показано, что на исходных пористых полимерных сорбентах на основе стирола и дивинилбензола их полярность может варьироваться в зависимости от степени заполнения поверхности, в то время как для сверхсшитого полистирола степень заполнения не влияет на полярность. При этом обнаружено, что с повышением количества нанесенного на пористый

полимер урацила и меламина полярность адсорбента возрастает не монотонно, а проходит через максимум.

Обнаружено изменение оптической активности растворов энантиомеров после адсорбции, что может свидетельствовать о способности адсорбентов к хиральному распознаванию.

Из изотерм адсорбции энантиомеров лимонена и  $\alpha$ -пинена установлено, что хиральное распознавание энантиомеров связано, в частности, с отличиями в межмолекулярных взаимодействиях «энантиомер – адсорбент».

Показано, что оптическая активность изменяется только при высоких степенях заполнения поверхности, и этот эффект исчезает при формировании второго слоя адсорбата на поверхности.

На хиральных адсорбентах на основе урацила, меламина, циануровой кислоты осуществлено достаточно селективное газохроматографическое разделение рацематов ряда галогеналканов и спиртов.

**Практическая значимость.** Предложен новый класс энантиоселективных неподвижных фаз для хроматографии, которые могут быть использованы для разделения, концентрирования и выделения энантиомеров сорбционными и хроматографическими методами. Предложенная модификация поверхности может быть применена также для получения селективных вольтамперометрических сенсоров для распознавания оптически активных соединений.

Общее впечатление о работе – **она соответствует специальности 02.00.04** – физическая химия по пунктам паспорта специальности: 3) определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях; 4) ...межмолекулярные и межчастичные взаимодействия.

**Вопросы и замечания.** Работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Вместе с тем к автореферату имеются замечания.

1) Автор делает вывод, что «способность модифицированных адсорбентов к различным межмолекулярным взаимодействиям определяется полярностью как молекулы модификатора, так и полости формируемой надмолекулярной структуры, что полярность модифицированных двумерными сетчатыми структурами адсорбентов имеет большие значения, чем у образцов, модифицированных одномерными супраструктурами». При этом Гуськов В.А. оперирует в работе критерием полярности  $P'$  (по

Снайдеру?). Не понятно, какие предположения и допущения использованы автором для расчета полярности  $R'$  сорбатов, модификаторов и сорбентов с разной долей модификаторов и разным размером пор, так как этот критерий разработан для оценки полярности растворителей для жидкостной хроматографии. Возможно соответствующие выкладки сделаны в самой диссертации. Почему не использованы индексы удерживания эталонных образцов по Роршнайдеру или МакРейнольдсу? Есть методика расчета полярности неподвижной фазы в газовой хроматографии на основе теоретического описания межмолекулярных взаимодействий, разработанная Долгоносовым А.М. и Зайцевой Е.А., не требующая выполнения эксперимента. Поэтому вывод 3 кажется скорее умозрительным, но не достаточно доказанным.

2) Подпись под рисунком 13 вызывает недоумение, автор пишет, что приведена хроматограмма, полученная «методом нф-ВЭЖХ на силикагеле С18, модифицированным РТСА». Во-первых, не видна размерность осей, чему равны времена удерживания, в секундах, минутах или часах?. Во-вторых, в режиме НФ ВЭЖХ гептан играет роль разбавителя с практически нулевой элюирующей силой. В-третьих, не указана марка силикагеля, уже модифицированного октадецильными группами (классический сорбент для ОФ ВЭЖХ). А вот в режиме ОФ ВЭЖХ гептан должен иметь большую элюирующую силу. Не указан размер колонки, зернение, расход элюента, но похоже, что рацемат ментола проэлюировал быстро (допустим,  $T_R$  равно несколько минут). Спрашивается, какой вариант ВЭЖХ был реализован в этом случае?

3) Из автореферата неясно насколько стабильны супрамолекулярно модифицированные неподвижные фазы.

4) Работа была бы весомее с практической точки зрения, если бы по ее результатам были получены патенты на изобретение.

**Заключение.** Диссертация Гуськова В.Ю. является цельной и завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему, связанную с приоритетными направлениями и программами развития отечественной фундаментальной и прикладной науки. По актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, степени обоснованности положений и выводов диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 (в редакции Постановлений правительства РФ от 21.04.2016 г. №335, от 02.08.2016 г. №748, от 29.05.2017 г. №650, от 28.08.2017 г. №1024, от 01.10.2018 г. №1168, от 26.05.2020 г. №751), предъявляемым к докторским

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

Зав. кафедрой химии и химической технологии материалов ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», доктор химических наук (02.00.02 – аналитическая химия), профессор  
Рудаков Олег Борисович

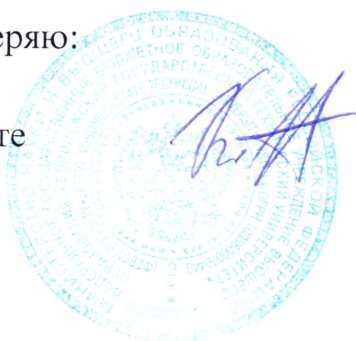
Адрес организации: 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84, ВГТУ Тел. +7-473-2717617, E-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru

Я, Рудаков Олег Борисович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.218.02 (Д 002.198.02), и их дальнейшую обработку.

« 15 » сентября 2021 г.

Подпись Рудакова О.Б. заверяю:

Проректор по научной работе



/ Коновалов Д.А.