

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке, инновациям и  
цифровизации

ФГБОУ ВО «Воронежский  
государственный университет»,  
д.ф.-м.н., доцент



Костин Д.В.

2026 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ») на диссертационную работу **Шарафутдиновой Юлии Фанилевны** «Энантиселективность хиральных кристаллов по отношению к ряду монотерпенов в процессах адсорбции», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия

### 1. Общая характеристика работы

Диссертационная работа выполнена на кафедре аналитической химии института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий».

Диссертационная работа представляет собой логично выстроенное и завершенное научное исследование. Она посвящена решению актуальной научной проблемы физической химии – установлению закономерностей проявления энантиселективности хиральных кристаллов по отношению к ряду монотерпенов в процессах адсорбции.

### 2. Актуальность темы

Энантиселективность важна при разделении оптических изомеров органических веществ, в том числе, терпеновых соединений; получение гомохиральных кристаллов из ахиральных соединений является одним из развивающихся направлений. В уфимской научной группе под руководством д.х.н. Гуськова В.Ю. изучается получение гомохиральных кристаллов в условиях созревания Виедмы, предполагающее проявление хиральности на супрамолекулярном уровне. Актуальным является выявление условий проявления энантиселективности, способности к хиральному распознаванию таких кристаллов, в том числе, в комбинации с процессами адсорбции. Ранее в группе Гуськова В.Ю. установлена принципиальная способность гомохиральных кристаллов к распознаванию в условиях энантиселективности. Не изученным остается влияние строения, свойств (полярности и пористости) и условий получения хиральных кристаллов на их энантиселективность к терпеновым соединениям. До настоящей работы оставалось неизвестным является ли энантиселективность поверхности гомохиральных кристаллов универсальным явлением, какие факторы определяют способность поверхности к хиральному распознаванию.

Одним из направлений настоящей работы является получение и изучение свойств хиральных кристаллов как ряда органических соединений (гиппуровой кислоты, ортолуиловой кислоты, флороглуцина и др.), так и синтез и оценка свойств энантиоселективности некоторых малоизученных металлоорганических структур (в том числе SU-MB).

При рассмотрении хиральности с учетом вклада в энантиоселективность супрамолекулярных структур важно учитывать пористость, форму пор (в том числе спиралевидных) и способность поверхности кристаллов к специфическим межмолекулярным взаимодействиям. Интерпретация преимущественной адсорбции одного из энантиомеров органических веществ (например, лимонена) на различных партиях гомохиральных кристаллов важна с использованием одного из инструментальных методов исследования. Перспективным является изучение условий хирального распознавания на кристаллах методом кругового дихроизма. Для уточнения условий адсорбции энантиомеров (например, лимонена) на степень их хирального распознавания при адсорбции важно изучение закономерностей изменения изостерических теплот адсорбции энантиомеров.

Актуальность темы исследования подтверждена поддержкой грантов Российского научного фонда № 19-73-10079 (2019-2022 гг./2022-2024 гг.), Фонда Содействия инновациям в рамках конкурса «Студенческий стартап» (договор № 689ГССС15-L/81175), гранта Главы Республики Башкортостан (Соглашение № 1 от 14.08.2023).

**3. Конкретная цель работы** состояла в установлении закономерностей изменения энантиоселективности при адсорбции ряда монотерпенов на хиральных кристаллах, полученных из ахиральных соединений.

**4. Степень достоверности результатов и обоснованности научных положений, выводов и заключений диссертационного исследования**

Положения, выносимые на защиту, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы и заключение соответствуют содержанию работы, базируются на большом экспериментальном материале и не противоречат данным литературы. Достоверность и обоснованность полученных в диссертации Шарафутдиновой Ю.Ф. результатов определяются системностью исследований, всесторонним анализом и воспроизводимостью экспериментальных данных, применением современных вариантов газовой хроматографии (с заполнением колонок исследуемыми адсорбентами (кристаллами). Для характеристики свойств новых материалов, а также структуры кристаллов (гомохиральных) используются современные методы исследования: метод низкотемпературной адсорбции/десорбции азота – для определения удельной поверхности и пористости материалов; сканирующая электронная микроскопия – для визуализации морфологии поверхности, оценки формы и размеров кристаллов; порошковая рентгеновская дифракция – для подтверждения правильности пути синтеза. Полученные автором результаты сравнивались с данными, опубликованными в авторитетных профильных российских и международных научных изданиях. Все выводы работы Шарафутдиновой Юлии Фанилевны обоснованы, а результаты работы опубликованы в профильных российских и зарубежных научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus.

**5. Научная новизна** диссертационной работы состоит в выявлении закономерностей адсорбции энантиомеров лимонена,  $\alpha$ -пинена и ментола на кристаллах, синтезированных с использованием веществ, не имеющих асимметричного атома углерода. Рассмотрены особенности адсорбции перечисленных веществ металлоорганическими каркасными

структурами, синтезированными с участием автора работы. Диссертантом выявлено отсутствие универсальности супрамолекулярных структур в их способности к распознаванию энантиомеров в процессе адсорбции. Установлено, что для непористых кристаллических адсорбентов способность к распознаванию зависит от области нелинейной изотермы адсорбции. Отмеченный эффект энантиоселективности наблюдается в области линейности изотермы адсорбции. Показано, что для пористых адсорбентов не происходит увеличения энантиоселективности. Указано, что способность кристаллов к хиральному распознаванию наблюдается во всем диапазоне парциальных давлений адсорбата в условиях обращенной газовой хроматографии. Установлена взаимосвязь между способностью к энантиоселективности и сигналом на спектрах кругового дихроизма. Адсорбенты с нулевым сигналом в спектрах кругового дихроизма не проявляют энантиоселективность.

Установлено наличие взаимосвязи энантиоселективности с характером изменения изостерических теплот адсорбции исследуемых энантиомеров. Выявлено значительное изменение коэффициента энантиоселективности при сочетании трех факторов: 1) различие изостерических теплот ( $Q_{st}$ ) более 1,5 кДж/моль; 2) приближение величины  $Q_{st}$  к теплоте конденсации; 3) степень заполнения поверхности (адсорбента) соответствует нелинейной части изотермы адсорбции. Однако стоит отметить некоторую несогласованность последнего пункта с указанным автором фактом наличия эффекта энантиоселективности в области линейности изотермы адсорбции (исследуемых энантиомеров).

#### **6. Фундаментальная (теоретическая) значимость работы.**

Представленная работа вносит вклад в развитие физической химии, в установление закономерностей адсорбции энантиомеров кристаллами и пористыми материалами с супрамолекулярной хиральностью. Показано, что важное значение имеют закономерности варьирования изостерических теплот, их соотношения с теплотами конденсации и степенью заполнения поверхности адсорбента (область нелинейной изотермы адсорбции энантиомеров).

**7. Практическая значимость работы** заключается в перспективности применения новых энантиоселективных неподвижных фаз (адсорбентов) в хиральной хроматографии, при разделении энантиомеров для их определения, а также последующего использования чистых оптических изомеров.

**8. Достоверность** представленных в диссертационной работе данных обеспечивается применением современного оборудования и взаимодополняющих современных физических и физико-химических методов исследования (газовой хроматографии, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, сканирующей электронной микроскопии, порошковой рентгеновской дифракции и др.), соответствием полученных результатов фундаментальным законам естествознания и данным, полученным в независимых исследованиях. Представленные результаты прошли всестороннюю апробацию на многочисленных научных конференциях. Основные положения диссертационной работы опубликованы в авторитетных научных журналах.

#### **9. Структура и объем работы**

Диссертация изложена на 169 страницах, содержит 78 таблиц, 100 рисунков, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы (112 источников).

#### **10. Основные результаты исследования.**

Во *Введении* дано обоснование темы, отражены актуальность исследований, их научная новизна, теоретическая и практическая значимость, сформулированы цели и задачи работы, приведены основные результаты и положения, выносимые на защиту.

В *первой главе* анализируется научная литература (в том числе за последние 10 лет), по теме исследования. Представлен обзор литературных данных об адсорбции и различных моделях, применяемых для их описания. Особое внимание уделено супрамолекулярной хиральности и энантиоморфным кристаллам. Автором отмечено, что в литературе практически отсутствует информация о способности хиральных кристаллов к энантиоселективности и их способности к распознаванию энантиомеров; акцентируется отсутствие данных о закономерностях изменения энантиоселективности в зависимости от структуры и типа кристаллов. На основе этого в работе автор формулирует цели и задачи диссертационной работы.

Во *второй главе* рассмотрены методики подготовки (получения) неподвижных фаз, кристаллов и пористых материалов. Описаны способы нанесения кристаллов на наностели для заполнения колонок, применяемых в газовой хроматографии. В качестве носителей автор применяет полимерный адсорбент Dowex V 503 и силикагель. Приведены описание анализ состава и свойств полученных образцов методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), порошковой рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (при температуре 77 К), спектрометрии кругового дихроизма, а также методические особенности изучения адсорбции энантиомеров методом обращенной газовой хроматографии. Автор приводит выражения, применяемые при описании изотерм адсорбции уравнениями Ленгмюра, Фрейндлиха и БЭТ, уравнением Дубинина-Радушкевича для описания изотермы адсорбции на микропористом металлоорганической каркасной структуре (MOF). Автор характеризует способы оценки полярности поверхности кристаллов

В *третьей главе* автором представлены данные и их обсуждение о составе, пористости и спектры кругового дихроизма полученных образцов. В разделе 3.1 автор приводит многочисленные экспериментальные данные по анализу образцов методом порошковой рентгеновской дифракции (XRD) и рентгеноструктурного анализа (РСА). Сопоставляются кристаллографические данные изучаемых кристаллов. В разделе 3.1.2 автор приводит характеристику пористости материалов. Хотя, интерпретация автором данных низкотемпературной адсорбции/десорбции азота не является достаточно полной и отсутствуют обоснования выбора моделей, применяемых при расчетах удельной площади поверхности, объема пор, объема микропор. Отсутствие самих изотерм низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и детального обсуждения, описания, как оценивались параметры поверхности и пор материалов, затрудняет восприятие ценности приведенных в работе данных. В разделе 3.1.3 рассматриваются изображения материалов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. В разделе 3.1.4 приведены результаты исследования рассматриваемых в работе кристаллов методом спектрометрии кругового дихроизма (CD).

В разделе 3.2 подробно рассматриваются вопросы влияния средства к специфическим межмолекулярным взаимодействиям поверхности и типа хиральности кристалла на энантиоселективность. Автор анализирует изотермы адсорбции энантиомеров ментола из растворов на кристаллах, нанесенных на пористые носители, приводит интерпретацию изотерм, полученных методом обращенной газовой хроматографии, особенности аппроксимации с применением уравнений Ленгмюра-

Фрейндлиха, Тофа, Брунауэра-Эммета-Теллера и др. Диссертант анализирует результаты аппроксимации в рамках применяемых моделей и делает выводы об однородности (неоднородности) поверхности, сродстве к поверхности у рассматриваемых кристаллов (флороглуцина, бромтрифенилметана и др.). Автор выявляет закономерности о характере изменения емкости исследуемых кристаллов. Наибольшую емкость имеют кристаллы флороглуцина, наименьшую – CsCuCl<sub>3</sub>.

Оценка полярности образцов с помощью метода линейного разложения параметров удерживания позволила автору диссертационной работы заключить, что наилучшую энантиоселективность показывают кристаллы, обладающие большей полярностью. Однако, как отмечает Шарафутдинова И.Ф., прямая зависимость между сродством к межмолекулярным взаимодействиям и энантиоселективностью отсутствует.

Рассмотрение изотерм адсорбции паров энантиомеров лимонена и α-пинена позволила диссертанту отнести изотермы адсорбции на кристаллах гиппуровой кислоты, флороглуцина, CsCuCl<sub>3</sub> к III типу по классификации IUPAC. Вместе с тем для лимоненов для образца CsCuCl<sub>3</sub> отмечается линейный вид изотерм адсорбции. С учетом различий в виде изотерм диссертант высказывает предположения о том, что способность энантиомера образовать упорядоченный слой на супрамолекулярно хиральной поверхности определяет успех супрамолекулярного хирального распознавания.

Оценка термодинамических характеристик в разделе 3.2.4 при различных величинах адсорбции позволила автору показать различный механизм адсорбции энантиомеров на кристаллах с той же пространственной группой, но разной полярностью. Диссертант отмечает, что непористые кристаллы обладают малой удельной поверхностью и их адсорбционная активность недостаточно высока.

В разделе 3.3 Шарафутдиновой Ю.Ф. рассмотрено хиральное распознавание при адсорбции на пористых MOF. Диссертант указывает, что при аппроксимации изотерм адсорбции уравнением Дубинина-Радускевича полученные значения характеристической энергии и объема микропор между энантиомерами не различаются. Причиной снижения селективности и удерживания может быть либо нестабильность пор, либо необратимая в условиях газовой хроматографии адсорбция молекул лимонена в порах MOF.

Исследование в разделе 3.3.2 кинетики адсорбции и десорбции энантиомеров α-пинена поверхности  $[\{Cu_{12}(trz)_8\}_4 Cl_8 H_2O]_n$  позволило автору отметить различие в скоростях адсорбции и десорбции, что, по мнению автора, свидетельствует о хиральной селективности поверхности MOF, проявляющейся в более сильном держании (+)-α-пинена. Это открывает перспективу разделения энантиомеров путем оптимизации условий десорбции с целью получения оптически чистого (+)-α-пинена. Автором охарактеризован механизм адсорбции энантиомеров лимонена на изучаемом образце MOFа. На основании полученных автором результатов сделано заключение, что наличие пору хиральных кристаллов не увеличивает максимальную энантиоселективность, но увеличивает диапазон концентраций, при которой наблюдается энантиоселективность.

В разделе 3.3.3 рассмотрены особенности хирального распознавания исследуемых энантиомеров на материале SU-MB. Автор констатирует, что в большинстве рабочих температур изотермы относятся в III типу, а для пинена при температурах 120-130 °C имеют выпуклый вид, что указывает на более сильные взаимодействия адсорбат-адсорбент. С учетом зависимости изостерической теплоты адсорбции на величины равновесной адсорбции, автор заключает, что различие в образовании монослоя привело к изменению в энантиоселективности.

В разделе 3.5 автором описано полупрепаративное разделение рацемической смеси энантиомеров ментолана кристаллах  $\gamma$ -глицина.

В *списке литературы* соискатель приводит новейшие публикации по теме исследования. Автор по тексту диссертации использует литературные источники для объяснения прослеживаемых закономерностей, интерпретации результатов и обоснования выводов. Авторитет цитируемых изданий и их разнообразие указывают на серьёзный подход Шарафутдиновой Юлии Фанилевны к обеспечению достоверности и обоснованности результатов проведенного исследования.

**11. Отмечая в целом несомненные достоинства рецензируемой диссертационной работы, необходимо обратить внимание автора на следующие вопросы:**

1. Автор называет твердофазные материалы, изучаемыми в качестве адсорбентов «кристаллами» (в том числе, гомохиральными). В то же время, обсуждается пористость синтезируемых структур, которые в истинном понимании не всегда имеют кристаллическое строение. Насколько обоснованно для пористых материалов применять термин «кристалл (гомохиральный)».
2. Требуется пояснения несогласованность фактов, определяющих закономерности изменения энантиоселективности в рассматриваемых системах. С одной стороны, автор в научной новизне отмечает, что эффект энантиоселективности наблюдается в области *линейности изотермы* адсорбции, с другой стороны, указывает, что для увеличения энантиоселективности требуется высокая степень заполнения поверхности в условиях *нелинейной изотермы* адсорбции.
3. Автор анализирует различные типы взаимодействий сорбент-сорбат, но не рассматривает влияние на адсорбцию  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий, хотя некоторые из синтезированных кристаллов, например, гиппуровая кислота, флороглюцин, бромтифенилметан, и аналитов, например, ментол, лимонен, являются  $\pi$ -системами.
4. Формулировка на стр.12: "Отражением физико-химических процессов, протекающих при адсорбции органических молекул на поверхности твердых тел из газа, является изотерма адсорбции", - представляется неудачной, поскольку изотерма адсорбции характеризует состояние адсорбционного равновесия.
5. Требуется пояснения, с чем связан выбор уравнений Дубинина-Радушкевича для описания адсорбции на металлорганических каркасных структурах и почему, отсутствует интерпретация изотерм адсорбции на указанном материале в рамках других адсорбционных моделей.
6. Необходимо пояснить смысл параметра  $q_m$  изотермы Ленгмюра-Фрейндлиха (табл.9 диссертации, стр.86), поскольку уравнение Ленгмюра-Фрейндлиха (15), параметры которого представлены в таблице 9, данный параметр не содержат.
7. По тексту встречаются некорректные фразы, например, на стр. 5 (в разделе «Методология и методы исследования»): «...порошковая рентгеновская дифракция – для подтверждения *правильности синтеза*».
8. На стр. 131-132 автор пишет: «На Рисунке 83 приведены кинетические кривые адсорбции пиненов из растворов на MOFe», в то же время по тексту и в подписи к рис. 83 не указано, на каком именно MOF рассматривалась адсорбция пиненов.
9. Вывод 1 автореферата подтвержден автором не для всех синтезированных кристаллов. Синтезировано 7 кристаллов, а спектры кругового дихроизма представлены для 4 сорбентов (раздел 3.1.4, рис. 23-26). Не для всех кристаллов,

для которых получены спектры КД, указано, являются ли они право- или левовращающими. Как подтверждена хиральность трех полученных автором сорбентов  $CsCuCl_3$ ,  $[Cu_{12}^I(trz)_8]_4Cl_8H_2O$  и бромтрифенилметана, для которых спектры КД не представлены в работе?

10. В описании научной новизны работы (стр.8) говорится, что за хиральное распознавание в изучаемых системах ответственной является «поверхность с супрамолекулярным элементом асимметрии». Однако в работе не приведены данные по четкой идентификации этих элементов.
11. На стр. 121-122 утверждается, что разница в теплотах адсорбции определяет разницу в энантиоселективности. Это утверждение является некорректным, поскольку разница в механизмах распознавания будет определять параметры селективности и, следовательно, энергетику процесса.
12. В разделе 3.5 говорится о полупрепаративном разделении рацематов ментола на кристаллах гамма-глицина (стр. 149) и в качестве доказательства разделения приводится зависимость угла вращения от объема элюата. Представленные данные являются малоинформативными. Для корректной оценки эффективности разделения необходимо привести зависимость коэффициента разделения от объема.

## **12. Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям ВАК Минобрнауки России**

### **Оценка качества оформления работы**

Диссертация написана грамотным научным языком, оформлена с использованием широкого набора первичных экспериментальных данных и иллюстративного материала. Выдержана логическая последовательность изложения: введение, обзор литературы, описание объектов и методик исследования, экспериментальные данные, обсуждение результатов и выводы.

По материалам диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 5 публикаций в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК и 8 материалах всероссийских и международных конференций.

Диссертацию Шарафутдиновой Юлии Фанилевны можно рассматривать как самостоятельный и законченный научный труд, в котором на основании выполненных соискателем исследований получены новые результаты и сделаны выводы. Диссертация написана хорошим научным языком и аккуратно оформлена. Автореферат и публикации полно и адекватно отражают основное содержание представленной диссертационной работы. Автореферат диссертации соответствует основным положениям работы.

Диссертационная работа Шарафутдиновой Ю. Ф. отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Материалы диссертации достаточно полно представлены в опубликованных статьях и апробированы на международных и всероссийских конференциях. Полученные результаты полностью соответствуют заявленным целям и задачам. Автореферат полностью отражает содержание работы.

Диссертационное исследование Шарафутдиновой Юлии Фанилевны представляет завершённую научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований решена фундаментальная научная задача, имеющая существенное значение для развития физической химии. Диссертация соответствует паспорту

специальности 1.4.4 – физическая химия как научное исследование количественных корреляций между химическим составом, структурой вещества и его свойствами, в том числе в (п. 3) – Установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях, (п. 7) – Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, (п. 10) – Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции, в соответствии с которыми в работе получены новые и перспективные результаты в области физической химии поверхностных и сорбционных явлений, установлены закономерности адсорбции энантиомеров монотерпенов на гомохиральными кристаллами и пористыми металлорганическим каркасными структурами, позволяющим проводить разделение энантиомеров и полупрепаративное выделение оптических изомеров. В диссертационной работе Шарафутдиновой Ю. Ф. содержится решение задачи, имеющей важное теоретическое и практическое значение, она вносит значительный вклад в физическую химию.

По объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Шарафутдиновой Ю. Ф. «Энантиоселективность хиральных кристаллов по отношению к ряду монотерпенов в процессах адсорбции», соответствует требованиям п.п. 9, 10 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24.09.2013 г. № 842 (в ред. постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335 от 02.08.2016 № 748, от 29.05.2017 №650, от 28.08.2017 №1024, от 01.10.2018 № 1168), а ее автор, Шарафутдинова Юлия Фанилевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Содержание работы, автореферата и отзыв на диссертацию Шарафутдиновой Ю.Ф. рассмотрены и одобрены на заседании кафедры аналитической химии химического факультета ФГБОУ ВО «ВГУ» 29 апреля 2026 г. (протокол от 29.04.2026 г. № 1002-07).

Составитель отзыва согласен на включение своих персональных данных в аттестационные документы соискателя и их дальнейшую обработку.

Заведующий кафедрой аналитической химии,  
кандидат химических наук, доцент

Елисеева Т.В.

Отзыв составил:

Доктор химических наук  
(02.00.04 – физическая химия), доцент,  
профессор кафедры аналитической химии  
ФГБОУ ВО "ВГУ"

Карпов С.И.

22.05.2026

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования "Воронежский государственный университет"

Адрес: Россия, 394018, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1

Тел./факс: +7(473)-2208-932/+7(473)-2208-755

E-mail: [office@main.vsu.ru](mailto:office@main.vsu.ru), <http://www.vsu.ru>

