

ОТЗЫВ

официального оппонента Кураевой Юлии Геннадьевны 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

Актуальность темы диссертационной работы

Работа посвящена решению фундаментальной задачи современной физической химии, связанной с управлением хиральностью на супрамолекулярном уровне. Актуальность исследования связана с необходимостью разработки новых селективных сорбентов для разделения оптических изомеров, имеющих критическое значение для фармацевтической промышленности. Использование ахиральных соединений для получения гомохиральных кристаллов по механизму созревания Виедмы является перспективным направлением. Представляет большой интерес установление влияния условий получения хиральных кристаллов на энантиоселективные свойства.

Научная ценность и новизна

Несомненной является научная новизна, связанная с изучением закономерностей адсорбции монотерпенов (ментол, лимонен, α -пинен) на хиральных кристаллах, полученных из ахиральных предшественников. Автором установлена взаимосвязь между энантиоселективностью и закономерностями изменения изостерических теплот адсорбции, а также условие, соблюдения которых необходимы для эффективного хирального распознавание.

Практическая значимость

Результаты, представленные в диссертационной работе, имеют большое практическое значение с точки зрения разработки новых хиральных сорбентов на основе гомохиральных кристаллов и металлоорганических структур (MOF) для сорбционных и разделительных технологий. Полученные результаты могут быть использованы в хиральной хроматографии как для контроля энантиомерной чистоты, так и для выделения оптически чистых веществ препаративной хроматографией.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций

Положения, выносимые на защиту, теоретически обоснованы и подтверждены экспериментальными данными. Выводы и заключение соответствуют полученным результатам и подтверждаются литературными данными. Обоснованность представленных результатов подтверждается использованием современных методов исследования (газовая хроматография, низкотемпературная адсорбция азота, сканирующая электронная микроскопия, порошковая рентгеновская дифракция, круговой дихроизм). Все выводы диссертационной работы

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.

Структура диссертации, ее содержание

Диссертационная работа Шарафутдиновой Ю.Ф. (169 стр.) состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (112 источника). В работе содержатся 100 рисунков и 78 таблиц. Оформление работы соответствует требованиям ВАК РФ, а ее структура и объем отвечают критериям для квалификационных исследований данного уровня.

Во введении автор раскрывает актуальность темы, формулирует цели и задачи исследования, дает обоснование научной новизны, теоретической и практической значимости исследования. Также изложены методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, информация об апробации работы. Далее в литературном обзоре в шести разделах описаны различные модели изотерм адсорбции и способы расчета изостерической теплоты адсорбции, рассмотрены пространственные группы симметрии и описаны способы хиральной кристаллизации из ахиральных молекул по методике созревания Виедмы. На основании сделанного литературного обзора автор делает вывод об практическом отсутствии информации о том, все ли хиральные кристаллы способны к хиральному распознаванию и о влиянии на энантиоселективность структуры и типа кристаллов. Этот вывод дает обоснование цели и актуальности исследования.

Во второй главе представлены методологические подходы к получению хиральных кристаллов и пористых материалов, и также получению неподвижных фаз путем нанесения полученных материалов на полимерный адсорбент Dowex V 503 и силикагель. Дается описание методов, используемых для исследования состава и свойств полученных образцов, такие как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), порошковая рентгеновская дифракция, низкотемпературная адсорбция/десорбция азота (77 К) и спектрометрия кругового дихроизма. Отдельное внимание уделено методическим аспектам изучения адсорбции энантиомеров методом обращенной газовой хроматографии. В работе приводятся математические выражения изотерм адсорбции, описываемые уравнениями Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ и Дубинина-Радушкевича (последнее применяется для описания процессов на микропористой металлоорганической каркасной структуре, MOF).

В третьей главе представлены результаты и их обсуждение о составе, пористости и спектрах кругового дихроизма полученных образцов. Приведены экспериментальные данные, подтверждающие хиральность полученных кристаллов. Рассматривается влияние сродства к специфическим межмолекулярным взаимодействиям поверхности и типа хиральности

кристалла на энантиоселективность. Автор проводит анализ изотерм адсорбции энантиомеров ментола из растворов на кристаллах, иммобилизованных на пористых носителях. Дается интерпретация изотерм, полученных методом обращенной газовой хроматографии, с акцентом на методические особенности их аппроксимации с использованием моделей Ленгмюра-Фрейндлиха, Тофа, Брунауэра-Эммета-Теллера и других. На основе результатов математического моделирования диссертантом оценивается однородность или неоднородность поверхности. Установлено, что наибольшей ёмкостью обладают кристаллы флороглюцина, в то время как наименьшей — CsCuCl_3 . Анализ изотерм адсорбции паров энантиомеров лимонена и α -пинена позволил автору выявить различия в типах изотерм адсорбции на разных кристаллах и MOF, на основании чего сделан вывод о том, что ключевым фактором успешного супрамолекулярного хирального распознавания является способность энантиомера формировать упорядоченный слой на супрамолекулярно хиральной поверхности. Кроме того, оценка термодинамических характеристик адсорбции при различных степенях заполнения поверхности показала, что механизм адсорбции энантиомеров различается даже для кристаллов с идентичной пространственной группой, но разной полярностью.

Подробно рассмотрено хиральное распознавание при адсорбции на пористых металлорганических каркасах MOF. Автор отмечает, что аппроксимация изотерм адсорбции уравнением Дубинина-Радускевича не выявила различий в характеристической энергии и объёме микропор для разных энантиомеров. Снижение селективности и удерживающей способности связывается с двумя возможными причинами: нестабильностью структуры пор или необратимой адсорбцией молекул лимонена в условиях газовой хроматографии. Исследование кинетики адсорбции и десорбции энантиомеров α -пинена на поверхности $[\{\text{Cu}_2(\text{trz})_8\}_4 \text{C}_{18}\text{H}_{20}]_n$ показало различие в скоростях этих процессов. Этот факт интерпретируется как проявление хиральной селективности MOF, выражающейся в более сильном удержании (+)- α -пинена. Данное наблюдение открывает перспективы для разделения энантиомеров путём оптимизации условий десорбции с целью выделения оптически чистого продукта. Дана оценка влиянию условий получения хиральных кристаллов на хиральное распознавание на примере гипсуровой кислоты. Рассмотрены закономерности изменения параметров энантиоселективности и сделан вывод о ее зависимости от величины полярности, рассчитанной методом ЛРПУ.

В заключении автор приводит обобщение полученных результатов, а представленные выводы в полной мере отражают новизну научную ценность и практическую значимость выполненного исследования.

Подтверждение опубликования основных результатов диссертационной работы в научных изданиях

По материалам диссертационной работы соискателем опубликовано 5 статей в рецензируемых научных журналах, определённых ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований и цитируемых в системах Web of Science и Scopus, а также 8 тезисов и материалов докладов конференций международного и всероссийского уровня.

Соответствие автореферата содержанию диссертации

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Диссертация и автореферат написаны научным языком, грамотно и аккуратно оформлены.

Замечания по диссертационной работе и автореферату диссертации

1. Автор называет металлоорганические каркасы (MOF) хиральными кристаллами. Как доказывалось то, что данные структуры представляют из себя кристаллы и не имеют существенной доли аморфной фазы?

2. Почему в случае пористых адсорбентов изостерические теплоты адсорбции имеют значения меньше теплоты конденсации, а не больше? Обычно при адсорбции на адсорбентах с развитой поверхностью, особенно, на микропористых адсорбентах, теплота адсорбции больше теплоты конденсации.

3. Обращает на себя внимание немонокотное возрастание адсорбции изомеров ментола на кристалле бромтрифенилметана (рис. 29 в диссертации, рис. 3 в автореферате) по сравнению с другими представленными изотермами, однако в тексте работы этот эффект не обсуждается. Каковы причины наблюдаемого эффекта?

4. Учитывая практическую значимость, в работе не хватает обсуждения возможности масштабирования процесса получения гомохиральных кристаллов методом созревания Виедмы для нужд препаративной хроматографии, а также оценки экономической эффективности предлагаемых адсорбентов по сравнению с коммерчески доступными хиральными фазами.

5. По тексту диссертационной работы встречаются незначительные орфографические ошибки и опечатки, а также неудачная конструкция некоторых предложений, например на стр. 117 диссертации «Наблюдаемые закономерности в изотермах адсорбции лимоненов могут быть объяснены формой наблюдаемых изотерм адсорбции».

Однако представленные замечания и вопросы не имеют критического значения.

Заключение

На основании вышеизложенного, считаю, что диссертационное исследование Шарафутдиновой Ю.Ф. по уровню научной значимости, новизне и практической ценности соответствует требованиям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям. В связи с этим считаю,

что соискатель Шарафутдинова Ю.Ф. заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент

Кандидат химических наук (02.00.04 - Физическая химия),

Доцент кафедры физической химии и хроматографии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»

Кураева Юлия Геннадьевна



Дата составления отзыва: 28.05.2026

443086, г. Самара, Московское шоссе, д. 34, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»

тел. +7(846)334-54-47

E-mail: kuraeva81@mail.ru



Подпись Кураевой Ю.Г. удостоверяю.
Начальник отдела сопровождения деятельности
ученых советов Самарского университета
Бояркина Бояркина У.В.
« 28 » мая 2026 г.