

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Шарафутдиновой Юлии Фанилевны «Энантиоселективность 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 исследования. Понимание сложных процессов, связанных с возможностью появления энантиоселективности в кристаллах ахиральных соединений и ее использовании для адсорбционного распознавания и разделения изомеров является важной и высокоактуальной научной задачей. К настоящему времени в этой области знаний существует много «белых пятен», которые связаны с недостаточной изученностью и, как следствие, отсутствием понимания происходящих процессов в соответствующих системах. Следует подчеркнуть фундаментальный характер таких исследований, поскольку на протяжении многих десятилетий считалось, что появление хиральности «на ровном месте» или в ахиральных системах невозможно.

С другой стороны, адсорбционные методы разделения энантиомеров и препаративного выделения стереоизомеров различных органических соединений, имеют важное значение для развития биохимии, биотехнологии, медицинской химии и тонкого органического синтеза. Из-за отсутствия универсальных сорбентов для разделения оптических изомеров и исключительно высокой стоимости сорбентов для хиральной хроматографии данная работа приобретает особую актуальность из-за появления новых альтернативных материалов для разделения. Цель настоящей работы состояла в изучении условий получения хиральных кристаллов и установлением закономерностей между их свойствами и получаемыми энантиоселективными свойствами.

Таким образом, актуальность работы Шарафутдиновой Ю.Ф. по уровню и цели решаемых задач представляет собой высокоактуальное исследование в области физической химии и не только.

Научная новизна работы Шарафутдиновой Ю.Ф. связана с не только получением совокупности новых данных по закономерностям адсорбции энантиомеров терпенов, полученных для ряда хиральных кристаллах. Особенно стоит отметить новый класс сорбентов, представляющих собой металлоорганические структуры с супрамолекулярным элементов симметрии. Принципиально новым и интересным является эффект энантиоселективного распознавания группы молекул,

стабилизированных латеральными взаимодействиями, наблюдаемый в нелинейной области изотермы адсорбции. Диссертантом также определена взаимосвязь между закономерностями изменения изостерических теплот адсорбции и величиной энантиоселективности.

Практическая значимость работы Шарафутдиновой Ю.Ф. состоит в разработке простых способов получения новых сорбентов и супрамолекулярных структур, сформированных ахиральными соединениями. Практически важными являются накопленные зависимости энантиоселективности от ряда экспериментальных параметров, которые можно использовать для целенаправленного получения оптически чистых веществ и контроля чистоты отдельных изомеров.

Диссертация Шарафутдиновой Ю.Ф. имеет не совсем обычную структуру и включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, одну главу с результатами и их обсуждением, выводы и список литературы. Интересной особенностью работы является сведения всех результатов в одну главу, что напоминает порядок написания научных статей. Диссертация изложена на 169 страницах текста и содержит 78 таблиц, 100 рисунков, а список литературы включает 112 работ отечественных и зарубежных авторов.

Литературный обзор (Глава 1) занимает около трети текста от объема диссертации и состоит из шести разделов. Первые два раздела рассматривают различные типы изотерм адсорбции и условия их применимости для описания сложных адсорбционных процессов с акцентом на особенности расчета изостерических теплот адсорбции, как основного инструмента для понимания изучаемых энантиоселективных процессов. Вторая часть обзора посвящена краткому рассмотрению важных понятий хиральности, энантиоморфизма и супрамолекулярной хиральности. К ним можно также отнести раздел 1.4 по хиральным пространственным группам, а последующие несколько подразделов, описывающих различные энантиоморфные кристаллы, выделить в отдельный раздел. Интересным является подраздел, описывающий пористые хиральные структуры, что отражает новое и очень перспективное направление для получения высокоселективных сорбентов для разделения энантиомеров.

Глава 2 представляет собой достаточно подробную экспериментальную часть, хотя ряд важных деталей эксперимента отсутствует (см. замечания).

Глава 3 объединяет все полученные экспериментальные результаты и их обсуждение в объеме 88 страниц текста. Глава 3 содержит большое количество

таблиц и графиков. Диссертационная работа завершается заключением и пятью выводами, которые хорошо сформулированы и полностью отражают основные результаты диссертации.

В целом, диссертация Шарафутдиновой Ю.Ф. представляет законченное научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне с использованием сложного новейшего оборудования. Используемые автором подходы к изучению хиральных сорбентов являются оригинальными, а полученные результаты имеют важное значение для развития новых перспективных научных направлений. Можно выделить результаты по оценке полярности поверхности кристаллов а также интересные закономерности относительно связи изостерических теплот адсорбции и проявления энантиоселективности. Выводы в полной мере отражают приоритет и достижения автора в области изучения энантиоселективности энантиоморфных кристаллов и в, перспективе, разделения оптических изомеров.

Личный и определяющий вклад автора в работу не вызывает сомнений. Важно отметить, что работа прошла необходимую апробацию с докладами на пяти конференциях по профилю диссертации. Результаты работы опубликованы в пяти высокорейтинговых зарубежных журналах, включая *Phys. Chem. Chem. Phys.* (Q2, IF = 2.9), *Symmetry* (Q2, IF = 2.2), *New. J. Chem.* (Q2, IF = 2.5) и *Adsorption* (Q2, IF = 3.1). Следует отметить высокие требования к рецензированию статей для публикации в этих журналах и достаточно высокую цитируемость опубликованных статей.

По работе имеются следующие **замечания**.

1. По структуре литературного обзора есть замечания. Во первых, отсутствует как таковой раздел 1.3, но присутствуют два подраздела 1.3.1 и 1.3.2. Было бы интересно узнать название раздела, объединяющего подразделы. Не совсем понятно, почему раздел «1.5 Хиральная кристаллизация из ахиральных молекул» включает подраздел «1.5.1 Адсорбция энантиомеров на хиральных кристаллах». По смыслу это должны быть отдельные куски литературного обзора. Также, автор не сделал никаких выводов из литературного обзора.

2. Не совсем понятен выбор автором соединений для получения энантиоморфных кристаллов, использованных в работе. Очевидно, что природа первичных адсорбционных взаимодействий для кристаллов на основе неорганической соли CsCuCl_3 и неполярного бромтрифенилметана будет значительно отличаться, что осложняет сравнение полученных результатов.

3. При получении кристаллов гиппуровой кислоты, глицина и флороглуцина, а также нанесении кристаллов гиппуровой кислоты и флюороглицина на поверхность сорбента Dowex V 503 для создания «эффекта мельницы» автор использовал стеклянные шарики в разном по массе количестве, но нигде в диссертации не указал размер этих шариков. При получении кристаллов флороглуцина и глицина не приводятся литературные ссылки. Если автор сама предложила/разработала методику, то это следует отразить в разделе, касающейся новизны работы.

4. Аналогично, для получения адсорбентов с нанесенными кристаллами используются полимерный сорбент Dowex V503 и силикагель АСКГ, но их базовые исходные характеристики (природа полимера, размер частиц, удельная площадь поверхности, размер т объем пор) нигде не обсуждается автором, что затрудняет оценку степени модифицирования поверхности .

5. На стр. 60 диссертации приводится описание эксперимента по изучению адсорбции методом инверсионной газовой хроматографии. В частности указывается диапазон температур хроматографической колонки от 50 до 160°C. Непонятно, как в этом случае проводили эксперименты с кристаллами бромтрифенилметана, температура плавления которого составляет 151-157°C?

6. Большинство полученных изотерм адсорбции $a = f(c)$ приводится в разных единицах измерения концентрации вещества. Адсорбция приводится в мкмоль/г, а исходная концентрация – в г/л, что затрудняет интерпретацию результатов. Более того для более правильного сравнения полученных результатов для разных сорбентов следовало бы использовать значения адсорбции в пересчете на единицу поверхности сорбентов и кристаллов. Особенно важно это для сорбентов на основе полимерного и силикагелевого носителей, для оценки плотности поверхностного слоя, сформированного энантиоморфными кристаллами, и степени модифицирования поверхности. Особенно важно это для сорбентов на основе силикагеля, имеющих реакционноспособные силанольные группы на поверхности.

7. Во многих таблицах, например, в таблицах 9 и 10 на стр. 86, где приведены результаты аппроксимации изотерм адсорбции, количество значащих цифр после запятой в полученных значениях избыточно.

8. Одним из важных разделов диссертации является изучение и сравнение полярности полученных сорбентов по удерживанию модельных соединений в стандартных условиях (Раздел 2.6.5, стр. 6). Для этой цели автор использует метод линейного разложения параметров удерживания (ЛРПУ), который можно

рассматривать как сокращенный вариант LSER, с выделением/расчетом относительных (%) вкладов различных межмолекулярных взаимодействий (дисперсионных, индукционных и ориентационных, донорно акцепторных) в энергию адсорбции. Далее автор суммирует вклады определенных взаимодействий, которые считает полярными, и рассчитывает процентный вклад этих взаимодействий в общую энергию взаимодействий. Использование данного подхода оценки полярности сорбентов по соотношению специфических и неспецифических взаимодействий является спорным, поскольку полученные значения скорее характеризуют селективность сорбента, но не полярность сорбента. Вклад отдельных типов взаимодействий в полярность сорбента остается малопонятным.

9. Инверсионная газовая хроматография является основным методом изучения энантиоселективности кристаллов и других сорбентов. При этом отсутствуют данные по эффективности использованных хроматографических колонок, рассчитанные для отдельных изомеров. Значения эффективности и, особенно, их различия для отдельных пиков изомеров могут обеспечить дополнительную информацию о кинетических аспектах механизма удерживания и разделения энантиомеров, особенно при использовании МОК, для которых известны эффекты кинетической селективности. Кроме того, было бы иллюстративно привести несколько хроматограмм полученных автором в варианте ГХ для оценки возможности их использования для разделения энантиомеров и определения оптической чистоты соединений.

10. В заключении и выводах отсутствуют данные по наиболее селективным системам/сорбентам, найденных авторов, обсуждение и сравнение их с ранее исследованными энантиоморфными кристаллами (например, цитозином и хлоридом никеля), практические рекомендации по выбору кристаллов и дальнейшему развитию работ в данном направлении.

Однако перечисленные недостатки и многочисленные замечания не снижают достоинств выполненного исследования, общего положительного впечатления о работе, его научную и практическую значимость. Сделанные замечания скорее носят характер пожеланий, которые диссертанту рекомендуется учесть в дальнейшей работе.

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
Нестеренко Павел Николаевич

«26» мая 2026 г.

доктор химических наук (02.00.02 – Аналитическая химия), профессор (02.00.02 – Аналитическая химия), ведущий научный сотрудник, кафедра физической химии, химический факультет, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова» (МГУ)

E-mail: p.nesterenko@phys.chem.msu.ru,
тел.: +74959394357.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

119991, Россия, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, с. 3

E-mail: info@rector.msu.ru;

тел.: +74959391000

Сайт организации: <https://www.msu.ru>

Подпись Нестеренко П.Н. заверяю

И.О. декана Химического факультета

МГУ им. М.В. Ломоносова

Профессор РАН, д.х.н.




С.С. Карлов