

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.218.02, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
НАУЧНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ УФИМСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК**

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 17 июня 2026 г. № 180

О присуждении Шарафутдиновой Юлии Фанилевне, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация «Энантиоселективность хиральных кристаллов по отношению к ряду монотерпенов в процессах адсорбции» в виде рукописи по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 15 апреля 2026 г. (протокол заседания № 165) диссертационным советом 24.1.218.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (450054, г. Уфа, проспект Октября, 71; диссертационный совет создан в соответствии с приказом № 370/нк от 20 декабря 2018 г.).

Соискатель – Шарафутдинова Юлия Фанилевна, 1994 года рождения, в 2019 году окончила химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет» с присвоением квалификации «Химик» по специальности 04.04.01 «Химия». В период подготовки диссертации с 01.09.2020 по 31.08.2025 соискатель Шарафутдинова Юлия Фанилевна обучалась в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки. С 2023 года по настоящее время работает ассистентом кафедры аналитической химии Института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий».

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования «Уфимский университет науки и технологий».

Научный руководитель – Гуськов Владимир Юрьевич, доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), доцент, заведующий кафедрой аналитической химии Института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий».

Официальные оппоненты:

Нестеренко Павел Николаевич – доктор химических наук (02.00.02. – Аналитическая химия), ведущий научный сотрудник НИЛ адсорбции и катализа кафедры физической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова»;

Кураева Юлия Геннадьевна – кандидат химических наук (02.00.04 – Физическая химия), доцент кафедры физической химии и хроматографии химического факультета Федерального государственного автономного учреждения высшего образования "Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева"

дали положительные отзывы на диссертацию.

В отзывах оппонентов указано, что диссертация Шарафутдиновой Юлии Фанилевны «Энантиоселективность хиральных кристаллов по отношению к ряду монотерпенов в процессах адсорбции» представляет законченное научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне с использованием сложного новейшего оборудования. Использованные автором подходы к изучению хиральных сорбентов являются оригинальными, а полученные результаты имеют важное значение для развития новых перспективных научных направлений. Представленная работа по своей актуальности тематики, научной новизне, значению для науки и практики, объему и уровню соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а её автор, Шарафутдинова Юлия Фанилевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет» в своем положительном отзыве, подписанном Елисеевой Татьяной Викторовной, кандидатом химических наук (специальность 02.00.05 – Электрохимия), заведующей кафедрой аналитической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет», составленный Карповым Сергеем Ивановичем, доктором химических наук (02.00.04 – Физическая химия), профессором кафедры аналитической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет», утвержденном проректором по науке, инновациям и цифровизации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет», доктором физико-математических наук Костиным Дмитрием Владимировичем, указала, что диссертационная работа Шарафутдиновой Юлии Фанилевны «Энантиоселективность хиральных кристаллов по отношению к ряду монотерпенов в процессах адсорбции» 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 гомохиральными кристаллами и пористыми металлоорганическими 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 объёму 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.

Соискатель имеет **13** опубликованных работ по теме диссертации, в том числе **5** статей в научных рецензируемых изданиях, индексируемых Web of Science и Scopus, тезисы **8** докладов на международных и российских конференциях. В публикациях полностью освещены все основные аспекты диссертационной работы, представлены результаты анализа данных, полученных при проведении экспериментальных исследований. Все результаты, выносимые на защиту, опубликованы в виде статей в рецензируемых научных журналах. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем учёной степени работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Gus'kov V. Yu., Shayakhmetova R. Kh., Allayarova D. A., Sharafutdinova Yu. F., Gilfanova E. L., Pavlova I. N., Garipova G. Z. Mechanism of chiral recognition by enantiomorphous cytosine crystals during enantiomer adsorption // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2021. — Vol. 23. — P. 11968–11979.
2. Gus'kov V. Yu., Gallyamova G. A., Sairanova N. I., Sharafutdinova Yu. F., Khalilov L.M., Mukhametzyanov T. A., Zinoviev I. M., Gainullina Yu. Yu. Possibility of chiral recognition by adsorption on enantiomorphous crystals: the impact of crystal surface polarity // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2022. — Vol. 24. — P. 26785–26794.
3. Zinovyev I. M., Ermolaeva E. K., Sharafutdinova Yu. F., Gilfanova E. L., Khalilov L.M., Pavlova I. N., Guskov V. Yu. Manifestation of Supramolecular Chirality during Adsorption on CsCuCl₃ and γ -Glycine Crystals // *Symmetry*. — 2023. — Vol. 15. — Art. 498.
4. Sharafutdinova Yu. F., Balandina K. S., Pavlova I. N., Agliullin M. R., Guskov V. Yu. Chiral recognition during adsorption on MOF $[\{Cu_{12}I(trz)_8\} \cdot 4Cl \cdot 8H_2O]_n$, obtained from achiral building blocks without an external source of chirality // *New J. Chem.* — 2023. — Vol. 47. — P. 11086–11094.
5. Sharafutdinova Yu. F., Sufiyarova K. M., Samarina A. S., Bagdanova D. O., Agliullin M.R., Mukhametzyanov T. A., Guskov V. Yu. Enantioselective adsorption of limonenes and α -pinenes on germanium oxide metal-organic framework // *Adsorption*. — 2026. — Vol. 32. — Art. 11.

На автореферат диссертации поступило 5 отзывов от:

доктора химических наук, (02.03.00 – Органическая химия), профессора, заведующего кафедрой органической и медицинской химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский «Приволжский» федеральный университет» Стойкова Ивана Ивановича и кандидата химических наук (1.4.3. Органическая химия) старшего преподавателя кафедры органической и медицинской химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский «Приволжский» федеральный университет» Махмутовой Ляйсан Илдусовны; доктора химических наук (02.00.04 – Физическая химия), профессора кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский «Приволжский» федеральный университет» Горбачука Валерия Виленовича; кандидата химических наук (02.00.04 – Физическая химия), доцента кафедры химии и биотехнологии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» Аснина Леонида Давыдовича; кандидата технических наук (1.5.2 - Биофизика), старшего научного сотрудника, и.о. заведующего лабораторией № 4 (Научно-учебная лаборатория физико-химических методов исследования полимерных наносистем и биотехнологических продуктов) филиала федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт

ядерной физики им. Б.П. Константинова национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Институт высокомолекулярных соединений Гаркушиной Ирины Сергеевны; доктора технических наук (02.00.02 – Аналитическая химия), профессора кафедры аналитической химии и химической экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского» Доронина Сергея Юрьевича.

В положительных отзывах ведущей организации и на автореферат диссертации имеются следующие вопросы, замечания и пожелания:

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 π - π -взаимодействий, хотя некоторые из синтезированных кристаллов, например, гиппуровая кислота, флороглюцин, бромтрифенилметан, и аналитов, например, ментол, лимонен, являются π -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-Радushкевича для описания адсорбции на металлоорганических 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 , $[\{\text{Cu}_{12}^{\text{I}}(\text{trz})_8\}4\text{Cl}_8\text{H}_2\text{O}]_n$ 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.

13. Чем можно объяснить полученный результат, что кристаллы CsCuCl_3 проявили энантиоселективность к α -пинену (коэффициент 1.14), но не проявили ее к лимонену, хотя оба вещества являются монотерпенами?

14. Какое влияние на энантиоселективность оказывает наличие или отсутствие в структуре кристалла спиралевидных пор?

15. Какие ключевые факторы должны сочетаться для достижения энантиоселективности, и как они связаны с изменением изостерических теплот адсорбции (Q_{st})?

16. Рассматривалась ли возможность изомеризации лимонена при адсорбции на металлоорганических структурах при температурах 130-160 °С, где адсорбция необратима? Могут ли полученные металлоорганические структуры служить катализаторами этой реакции?

17. Стр. 7. В разделе «Обзор литературы» сообщается «Установлено, что в литературе практически отсутствует информация о том, все ли хиральные кристаллы способны к хиральному распознаванию». Возможно, соискатель неудачно сформулировала свою мысль. Все хиральные структуры способны к распознаванию комплементарных им хиральных объектов. Это аксиома хиральной химии, которая обсуждается в теоретических работах и базовых текстах, таких как монографии по стереохимии Курта Мислоу и Эрнеста Элиеля.

18. Стр. 10. Написано «за счёт донорно-акцепторных взаимодействий ОН-группы ментола с карбоксильными группами и атомом Cu^{2+} ». Донорно-акцепторное взаимодействие кислорода ментола с ионом меди возможно, но взаимодействие ОН-группы с карбоксильной группой, наверное, осуществляется по механизму водородной связи.

19. Стр. 10-11. Написано «Различие формы изотерм связано с тем, что для одного энантиомера реализуются латеральные взаимодействия <...>, в то время как для другого пространственное расположение на поверхности препятствует латеральным взаимодействиям, что приводит к хиральному распознаванию». Учитывая низкие коэффициенты селективности, такое объяснение кажется маловероятным. Различие между системами с и без латеральных взаимодействий должно быть большим, приводящим к большим величинам α . Это серьёзное различие. Более вероятной мне представляется ситуация с минорными отличиями в характере латеральных взаимодействий между двумя энантиоморфными формами.

20. Стр. 14. Написано «Поверхность с супрамолекулярной хиральностью не способна распознавать вещества, адсорбированные в виде двумерного ван-дер-ваальсова газа». Сомнительно формирование ван-дер-ваальсова газа в микропорах (2.5 нм — это почти микропоры по ИЮПАК и супермикропоры по Дубинину). Поры такого размера характеризуются механизмом объёмного заполнения, сопровождающегося переходом адсорбата в жидкоподобное состояние. Объяснение же описанной в данной части автореферата ситуации с лимоненом имеет, как мне кажется, банальный характер — уменьшение (и сближение) констант адсорбционного равновесия при повышении температуры в соответствии с уравнением вант-Гоффа.

21. Наличие опечаток; отсутствует рисунок 1; на рисунке 3 изотермы имеют различные единицы измерения по оси концентраций, на графике г есть линии на других нет — должно быть единообразие, потерялось указание графика б на рисунке 10.

22. Каким механизмом обусловлена адсорбция ментола на кристаллах гиппуровой кислоты? На непористых адсорбентах теория объёмного заполнения микропор не работает. Если рассматривать межмолекулярные взаимодействия, то это исключительно водородная связь, но она одна. Или может быть это п-п взаимодействия? Или может быть на поверхности кристаллов начинается процесс сокристаллизации с ментолом? Или есть какие-то пространственные «карманы» в кристаллах гиппуровой кислоты?

23. Почему в области больших концентраций ментолов наблюдается большая энантиоселективность, а в области малых концентраций нет?

24. На рисунках нет погрешностей или неопределённостей измерений. Например, рисунок 3 а, б и в. Какая там погрешность? Это одно и то же с учетом погрешности? Или все-таки есть статистически значимые различия в адсорбции?

25. Рисунок 3. Вы связываете различия в адсорбции энантиомеров только в области больших концентраций с совместной адсорбцией группы молекул для всех изученных кристаллов. Но это адсорбция из растворов. Согласно классификации

изотерм адсорбции из растворов только а, б и в относятся к изотермам S-типа, характеризующего совместную адсорбцию, при этом она начинается с области малых концентраций. А изотермы, представленные на графиках г и д, по виду стремятся к изотермам Ленгмюра, которые характеризуют адсорбцию отдельных молекул на однородных сорбционных центрах. Прокомментируйте, пожалуйста.

26. Как определяли какой именно синтез приведет к получению D и L-решеткам, то есть к кристаллам с сигналами C+ и C-? Или это случайный процесс?

Соискатель Шарафутдинова Юлия Фанилевна ответила на все замечания, указанные в отзыве ведущей организации и отзывах на автореферат диссертации.

При ответе соискатель согласился с замечаниями 3, 4, 7, 11, 18. На остальные ответил и привел собственную аргументацию (вопросы 1-2, 5-6, 8-10, 12-17, 19-26):

Ответ на вопрос 1. Данные порошковой рентгеновской дифракции однозначно свидетельствуют о кристалличности структуры, на дифрактограммах наблюдаются четкие пики. Отсутствуют размытые гало, соответствующие аморфной фазе.

Ответ на вопрос 2. В научной новизне написано, что эффект энантиоселективности наблюдается в нелинейной области изотермы адсорбции, поэтому противоречий нет.

Ответ на вопрос 5. Уравнение Дубинина-Радушкевича является уравнением, описывающим адсорбцию в рамках теории объёмного заполнения микропор. В микропорах механизм адсорбции принципиально отличается от адсорбции в мезопорах или на непористой поверхности. $[\{Cu_{12}^I(trz)_8\}4Cl_8H_2O]_n$ имеет микропоры размером 4.9 Å и 14 Å, SU-MB – 25.1 Å. Другие модели адсорбции неприменимы для микропористых систем.

Ответ на вопрос 6. q_m – это емкость монослоя, вычисленная из θ (степени заполнения поверхности) уравнения Ленгмюра-Фрейндлиха (15), выражения θ приведено в уравнении (1) и обозначено как a/a_m , согласно с тем, что q_m обозначить нужно было как a_m .

Ответ на вопрос 8. Согласно с замечанием, имелся в виду MOF $[\{Cu_{12}^I(trz)_8\}4Cl_8H_2O]_n$

Ответ на вопрос 9. Для $[\{Cu_{12}^I(trz)_8\}4Cl_8H_2O]_n$ спектры не были сняты, так как данный MOF, аналогично SU-MB, представляет из себя хиральный рацемат – в одном кристалле есть право- и левовращающие элементы асимметрии. В этом случае сигнала Коттона не будет. По двум остальным образцам, согласны с замечанием, спектры $CsCuCl_3$ и бромтрифенилметана были получены, но не добавлены в диссертацию.

Ответ на вопрос 10. Ионы или молекулы формируют супрамолекулярную спираль, элемент асимметрии формировался путём несимметричного расположения молекул в пространстве.

Ответ на вопрос 12. В данном случае, данная зависимость является хроматограммой, коэффициент энантиоселективности (разделения) рассчитывается по максимумам хроматограммы и не зависит от объема.

Ответ на вопрос 13. Скорее всего это связано с различным пространственным строением молекул.

Ответ на вопрос 14. Наличие спиралевидных пор не влияют на значения максимального коэффициента энантиоселективности. При этом на металлоорганических структурах энантиоселективность наблюдалась в более широком диапазоне парциальных давлений и температур. Так, в отличие от непористых кристаллов, для которых хиральное распознавание наблюдалось только в нелинейной области изотермы, для МОФов энантиоселективность проявлялась и в области Генри. Это объясняется тем, что в микропорах для реализации латеральных взаимодействий требуется заметно меньшее количество адсорбированного вещества.

Ответ на вопрос 15. Теплоты адсорбции энантиомеров должны различаться, значения Q_{st} должны стремиться к теплоте конденсации и степень заполнения поверхности должна быть достаточно высока, чтобы соответствовать области, в которой реализуются латеральные взаимодействия.

Ответ на вопрос 16. Нет, не рассматривалось. При хроматографировании чистого лимонена мы наблюдали один пик, поэтому, вероятно, изомеризация не наблюдается.

Ответ на вопрос 17. Согласно с замечанием, имелось в виду к хиральному распознаванию при адсорбции молекул.

Ответ на вопрос 19. Согласно с замечанием, имелось в виду, что латеральное взаимодействие минорного энантиомера слабее.

Ответ на вопрос 20. На всех изучаемых адсорбентах с супрамолекулярной хиральностью, изучаемых в работах нашей группы, никогда не наблюдалась энантиоселективность выше температуры кипения, вне зависимости от констант адсорбционного-десорбционного равновесия.

Ответ на вопрос 21. Согласно с замечанием, кроме того, что «отсутствует рисунок 1», рисунок 1 имеется в автореферате.

Ответ на вопрос 22. Адсорбция обусловлена донорно-акцепторными взаимодействиями между ОН-группой молекулы ментола и карбоксильной группой гиппуровой кислоты.

Ответ на вопрос 23. Это связано с механизмом хирального распознавания на адсорбентах с супрамолекулярной хиральностью, поверхность распознает не отдельную молекулу, а группу молекул, стабилизированных латеральными взаимодействиями.

Ответ на вопрос 24. Статистически значимые различия были подтверждены с помощью t-критерия. Сравнивались выборки значений адсорбции энантиомеров, и в случае, если адсорбция различалась значимо, экспериментальный t превышал теоретический (или рассчитываемое значение доверительной вероятности p было ниже степени значимости α).

Ответ на вопрос 25. Изотермы относятся к I типу по классификации БЭТ, однако, это еще не означает модель Ленгмюра справедлива для описания адсорбции на них. Модель Ленгмюра предполагает отсутствие латеральных взаимодействий

между адсорбированными молекулами, но реально такого при адсорбции наблюдаться не может. При образовании монослоя, в любых случаях реализуются латеральные взаимодействия.

Ответ на вопрос 26. Вероятность получения D – или L-кристаллов носит вероятностный характер (50:50), обычно проводится несколько параллельных синтезов, для каждого из которых измеряется спектр кругового дихроизма.

Во всех отзывах отмечается актуальность, научная новизна, достоверность сделанных выводов, практическая значимость, а также соответствие требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении учёных степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а также то, что автор диссертационной работы, Шарафутдинова Юлия Фанилевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что доктор химических наук (02.00.02 – Аналитическая химия), профессор, ведущий научный сотрудник НИЛ адсорбции и катализа химического факультета Московского государственного университета **Нестеренко Павел Николаевич** является одним из наиболее цитируемых специалистов в области хроматографии в стране.

Кандидат химических наук (02.00.04 – Физическая химия), доцент кафедры физической химии и хроматографии химического факультета Самарского университета **Кураева Юлия Геннадьевна** является специалистом по обращенной газовой хроматографии, что соответствует предметной области диссертационной работы Шарафутдиновой Юлии Фанилевны.

Выбор ведущей организации обоснован тем, что в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет» на кафедре аналитической химии имеется огромный опыт в разработке и исследовании физико-химических свойств адсорбентов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

установлена способность поверхности синтезированных из ахиральных веществ хиральных кристаллов гиппуровой кислоты, флороглюцина, бромтрифенилметана, γ -глицина, CsCuCl_3 , а также двух металлоорганических структур $[\{\text{Cu}_{12}^{\text{I}}(\text{trz})_8\} \cdot 4\text{Cl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ и $[(\text{H}_2\text{MPMD})_{5.5} (\text{H}_2\text{O})_x][(\text{Ge}_{10}\text{O}_{21}(\text{OH})_2)_2 \cdot (\text{Ge}_7\text{O}_{14}\text{F}_3)]$ (SU-MB) к проявлению энантиоселективности в процессах адсорбции;

определено, что энантиоселективность по отношению к лимонену показали кристаллы гиппуровой кислоты, флороглюцина, γ -глицина, $[\{\text{Cu}_{12}^{\text{I}}(\text{trz})_8\} \cdot 4\text{Cl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ и SU-MB, к α -пинену показали кристаллы CsCuCl_3 и SU-MB, а к ментолу – гиппуровой кислоты, γ -глицина и CsCuCl_3 ;

показана прямая взаимосвязь между сигналом кругового дихроизма (CD) кристаллов гиппуровой кислоты и их энантиоселективностью: на кристаллах с положительным сигналом CD преимущественно адсорбируется R-(+)-лимонен, на кристаллах с отрицательным сигналом – S-(-)-лимонен, тогда как кристаллы с нулевым сигналом CD энантиоселективностью не обладают;

выявлено, что на изучаемых непористых кристаллах поверхность с супрамолекулярным элементом асимметрии распознаёт не отдельную молекулу энантиомера, а группы молекул, стабилизированных латеральными взаимодействиями;

показано, что наличие спиралевидных пор в металлоорганических структурах (MOF) не увеличивает максимальный коэффициент энантиоселективности, но расширяет диапазон парциальных давлений и температур, в котором наблюдается хиральное распознавание;

установлена фундаментальная взаимосвязь между величиной энантиоселективности и закономерностями изменения изостерических теплот адсорбции (Q_{st}) энантиомеров от количества адсорбированного вещества.

Теоретическая значимость исследования заключается в установлении взаимосвязи между энантиоселективностью кристаллов с супрамолекулярной хиральностью и характером изменения изостерических теплот с увеличением адсорбции, что развивает фундаментальные представления о механизмах хирального распознавания на хиральных кристаллах.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в том, что:

предложенные новые адсорбенты и хиральные неподвижные фазы на их основе могут найти применение в хиральной хроматографии для получения оптически чистых веществ и контроля чистоты энантиомеров биологически активных веществ.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

для экспериментальных работ по исследованию состава, структуры, морфологии кристаллов использовали методы спектроскопии кругового дихроизма, порошковой рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и сканирующей электронной микроскопии.

Теоретическая часть работы построена на известных данных и фактах, согласующихся с ранее опубликованными материалами по теме диссертации;

идея работы базируется на том, что супрамолекулярно хиральная поверхность распознаёт энантиомеры только при достижении достаточной степени заполнения поверхности, обеспечивающей латеральные взаимодействия между адсорбированными молекулами.

использованы современные данные научных исследований по теме диссертации, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, в том числе с применением современных систем сбора и обработки информации (электронные базы данных Scopus и Web of Science).

Личный вклад соискателя состоит в изучении и обобщении литературных данных, проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных результатов, участии в подготовке публикаций, а также апробации результатов на конференциях различного уровня.

В ходе защиты и обсуждения диссертации официальными оппонентами и членами диссертационного совета были высказаны следующие **критические замечания и вопросы**:

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 CsCuCl₃ 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 V503 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 и 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 °С. Непонятно, как в этом случае проводили эксперименты с кристаллами бромтрифенилметана, температура плавления которого составляет 151-157 °С?

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 автором, 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.

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

12. 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.

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

14. 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.

15. 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».

16. В чем разница между гиппуровой кислотой и γ -глицином в физическом взаимодействии?

17. Вы из ахиральных соединений получаете хиральные кристаллы? Как вы доказываете их хиральность? Какая их чистота?

18. Использовали ли вы рацемическую смесь лимонена для разделения?

19. В чем заключается научная новизна работы?

20. Почему на MOFax энантиоселективность наблюдается во всем диапазоне парциальных давлений, а на непористых только в области высоких концентраций. Вы можете это как-то объяснить?

21. Вопрос о стабильности хиральных кристаллов: что-то происходит с кристаллами при высоких температурах? Могут ли они быть использованы многократно?

22. Почему в качестве аналитов вы выбрали ряд монотерпенов?

23. Что можете сказать о составе газовой фазы? Какие газы применяли при анализе?

24. Можно ли как-то повлиять на условия созревания Виедмы?

Соискатель согласился с замечаниями 6, 7, 15. На остальные ответил и привел собственную аргументацию (вопросы 1-5, 8-14, 16-24):

Ответ на вопрос 1. Согласно с замечанием, пункт 1.3 назывался бы «Явление хиральности». Согласно с замечанием, должны быть разные разделы

Ответ на вопрос 2. В этом заключалась цель работы, изучить разные по способностям к различным межмолекулярным взаимодействиям энантиоморфные кристаллы.

Ответ на вопрос 3. Размер шариков 3 мм. В литературе есть информация только о том, что данные кристаллы представляют собой энантиоморфные кристаллы, методика синтеза была разработана нами.

Ответ на вопрос 4. Согласно с замечанием. Dowex V503 – полимерный адсорбент на основе сополимера стирола и дивинилбензола, с размером частиц 1 мм, с удельной поверхностью 1100 м²/г, средний размер пор 34 Å. Силикагель АСКГ (активированный крупнопористый гранулированный силикагель на основе диоксида кремния, с размером частиц 0.5 мм, с удельной поверхностью 800 м²/г, размер пор варьируется от 10 до 50 Å.

Ответ на вопрос 5. Согласно с замечанием, диапазон исследуемых температур указан для всех кристаллов в целом. На кристаллах бромотрифенилметана расчёт изотерм оказался невозможен по причине низкой величины адсорбции, были изучены температуры 50-70 °С. Корректный диапазон температур приведен в результатах и обсуждениях: на гиппуровой кислоте изотермы были получены в диапазоне температур 50-100 °С с шагом 10 °, на γ-глицине при температурах 90-160 °С, для флороглюцина диапазон температур составлял 70-120 °С, а для CsCuCl₃ – 80-150 °С. Выбор температур был обусловлен возможностью найти квази-равновесное состояние при ОГХ-эксперименте, а также достичь значимого удерживания энантиомеров.

Ответ на вопрос 8. Под понятием полярности поверхности мы понимаем вклад различных специфических межмолекулярных взаимодействий в общую энергию адсорбции, при этом признаем, что общепринятого термина «хроматографической полярности» не существует и под полярностью можно понимать и гидрофильность адсорбента.

Ответ на вопрос 9. Согласно с замечанием, задача разделения в работе не ставилась, на этой стадии решались фундаментальные задачи, разделение изучается в последующих работах нашей научной группы. В настоящее время по результатам, полученным мною, выполняются разделения энантиомеров.

Ответ на вопрос 10. Наилучшую энантиоселективность к энантиомерам ментола и α-пинена показали кристаллы CsCuCl₃, к энантиомерам лимонена – [{Cu₁₂(trz)₈}4Cl₈H₂O]_n. На основе этих рекомендаций, уже в следующих работах нашей научной группы CsCuCl₃ был успешно применен для разделения энантиомеров BINOLa.

Ответ на вопрос 11. Данные порошковой рентгеновской дифракции однозначно свидетельствуют о кристалличности структуры, на дифрактограммах наблюдаются четкие пики. Отсутствуют размытые гало, соответствующие аморфной фазе.

Ответ на вопрос 12. Поскольку лимонен является слабополярным веществом, а поверхность MOFов высокополярна, возможно, взаимодействие адсорбат-адсорбент было слабым, что и приводило к наблюдаемым эффектам.

Ответ на вопрос 13. Данное явление связано с тем, что изотерма может быть отнесена ко II типу по БЭТ, где наблюдается область, в которой адсорбция не растет с

концентрацией, это область соответствует монослою, далее наблюдается заполнение второго слоя.

Ответ на вопрос 14. Задачи по разделению на полученных адсорбентах будут рассматриваться в следующих работах нашей научной группы. Преимуществом адсорбентов с надмолекулярным механизмом адсорбции по сравнению с коммерчески доступными хиральными фазами является то, разделение происходит в области больших концентраций.

Ответ на вопрос 16. Адсорбция обусловлена дисперсионными взаимодействиями между молекулой лимонена и карбоксильной группой аминокислот. Различие в энантиоселективности, вероятно, обусловлено пространственными затруднениями.

Ответ на вопрос 17. Хиральность кристаллов подтверждается с помощью спектров кругового дихроизма. Величина сигнала кругового дихроизма близка к литературным данным для чистых веществ. Энантиомерный избыток близок к 100%

Ответ на вопрос 18. В работе использованы индивидуальные вещества R-(+)-лимонена и S-(-)-лимонена. Задачи разделения рацемических смесей не стояло.

Ответ на вопрос 19. Во-первых, используемые кристаллы синтезированы из ахиральных соединений. Во-вторых, механизм хирального распознавания не молекулярный, а надмолекулярный

Ответ на вопрос 20. Это объясняется тем, что в микропорах для реализации латеральных взаимодействий требуется заметно меньшее количество адсорбированного вещества.

Ответ на вопрос 21. Изотермы адсорбции сняты ниже температуры плавления или термостабильности кристаллов. Кристаллы могут быть использованы многократно.

Ответ на вопрос 22. Это классические тест-адсорбаты используемые нами.

Ответ на вопрос 23. В качестве подвижной фазы были использованы гелий и азот.

Ответ на вопрос 24. Для ускорения процесса созревания Виедмы мы иногда используем затравку ранее приготовленного хирального кристалла. Другие методы мы не использовали.

Диссертационная работа Шарафутдиновой Юлии Фанилевны «Энантиоселективность хиральных кристаллов по отношению к ряду монотерпенов в процессах адсорбции» полностью соответствует критериям, содержащимся в пунктах 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции).

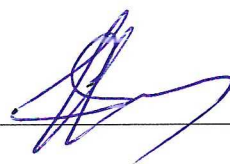
На заседании 17 июня 2026 г. диссертационный совет принял следующее решение: за решение задачи по установлению закономерностей изменения энантиоселективности при адсорбции ряда монотерпенов на хиральных кристаллах, полученных из ахиральных соединений, имеющей важное научное и практическое

значение в области физической химии, присудить Шарафутдиновой Юлии Фанилевне ученую степень кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия (Химические науки).

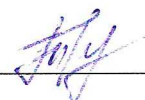
При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **16** человек, из них **6** докторов наук по профилю защищаемой специальности (1.4.4. Физическая химия), участвовавших в заседании, из **21** человека, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту **0** человек, проголосовали: за – **16**, против – **нет**, воздержавшихся – **нет**, недействительных бюллетеней – **нет**.

Председатель диссертационного совета
24.1.218.02, д-р хим. наук, профессор



 / Хурсан Сергей Леонидович

Ученый секретарь диссертационного совета
24.1.218.02, д-р хим. наук, доцент

 / Травкина Ольга Сергеевна

17 июня 2026 г.