

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертационной работе Аллаяровой Дарьи Александровны  
«Адсорбция органических соединений на графитированной термической саже и адсорбентах типа МСМ-41, модифицированных супрамолекулярными структурами меламина и циануровой кислоты», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия».

Известно, что многие гетероциклические соединения способны к самоассоциации в растворах с образованием супрамолекулярных ансамблей различной упорядоченности. Такие свойства используются, в частности, для нанесения данных соединений на различные поверхности с целью получения материалов с заданными свойствами, например сорбентов для разделения органических соединений. Особенности супрамолекулярных ансамблей является способность образовывать на поверхностях структуры дальнего порядка, а также формировать гомохиральные домены из ахиральных молекул, что позволяет использовать такие сорбенты для энантиоселективного разделения. Для получения супрамолекулярных ансамблей с заданной упорядоченностью необходима максимально однородная поверхность. Сорбенты с такими поверхностями играют важную роль в адсорбции и хроматографии, поскольку на них адсорбция сопровождается меньшим размыванием концентрационных зон, что проявляется в виде узких и симметричных пиков на хроматограмме и приводит к повышению эффективности хроматографического разделения. В литературе количество работ, посвященных использованию адсорбентов с близкой к однородной поверхностью для самосборки двумерных супрамолекулярных структур и применению их в газовой хроматографии, ограничено. В связи с этим не вызывает сомнений актуальность темы диссертационной работы Аллаяровой Д.А., цель которой состояла в установлении физико-химических характеристик адсорбции ряда органических веществ, в том числе энантиомеров, на адсорбентах с высокоупорядоченной поверхностью на основе графитированной термической сажи и силикатах типа МСМ-41 с нанесенными супрамолекулярными структурами меламина и циануровой кислоты. Используя метод обращенной газовой хроматография (ОГХ) автором получены надежные результаты и успешно решены поставленные задачи. Диссертантом изучены физико-химические характеристики адсорбции органических соединений на модифицированных различными органосиланами МСМ-41, на МMet, модифицированном различным количеством меламина и ГТС, модифицированной циануровой кислотой. Изучена полярность используемых в работе МСМ-41 и его модифицированных аналогов. Установлена способность адсорбентов на основе супрамолекулярной структуры циануровой кислоты к хиральному распознаванию по отношению к энантиомерам камфена, камфоры, лимонена, ментола и тирозина. Предпринята попытка газохроматографического разделения рацематов 2-бром- и 2-хлорбутанов, 2-хлорпентана, 1,2-

дихлорпропана, бутанола-2 и пенанола-2 на неподвижной фазе, полученной на основе супрамолекулярной структуры циануровой кислоты, самосборка которой осуществлялась индуцированием хиральности путем управляемой энантиоморфной кристаллизации. Перечисленные положения свидетельствуют о новизне, научной и практической значимости диссертационной работы Аллаяровой Д.А.

Диссертация построена по классической схеме и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы из 330 источников, на которые ссылается автор. Объем защищаемой работы составляет 179 страниц и включает 27 таблиц, 64 рисунков.

Во введении описаны актуальность, научная новизна и практическая значимость работы. Четко сформулированы цель и задачи исследования.

В первой главе приводятся теоретические данные по типам и методам определения однородности поверхности адсорбентов. Рассматриваются способы получения, свойства и применение адсорбентов с однородной поверхностью – графитированной термической сажи и мезапористых кремнеземов типа МСМ-41. Рассматриваются имеющиеся в литературе данные по используемым для газохроматографического разделения энантиомеров материалам.

Представленный анализ научных публикаций по теме диссертации свидетельствует, что до настоящего времени многие вопросы по рассматриваемой проблеме остаются не до конца решенными, из чего логично следуют актуальность, цели и задачи диссертационного работы Аллаяровой Д.А.

Автором проанализировано 330 публикаций за период 1942-2018 гг., что говорит о полноте представленного в этой главе материала. Несомненным является тот факт, что диссертант хорошо владеет информацией о состоянии науки в данной области исследований.

Во второй главе представлены сведения по объектам и методам исследования. Описаны использованные в работе адсорбенты, модификаторы, тест-адсорбаты и энантиомеры. Приведены методики модифицирования поверхности МСМ-1 и его модифицированных аналогов, а также ГТС меламинам и циануровой кислотой. Описаны методы исследования термодинамических характеристик, а также методики расчета полярности и неоднородности поверхности исследуемых адсорбентов, полученных методами обращенной газовой хроматографии. Серьезная и тщательная подготовка к эксперименту в сочетании с использованием современного оборудования указывает на достоверность полученных данных и убеждает в их точности и надежности. Особенно следует отметить большой объем выполненной экспериментальной работы.

Третья глава диссертации, посвященная обсуждению результатов, состоит из четырех подразделов. В разделе 3.1 обсуждаются адсорбционные и хроматографические свойства мезапористого силиката МСМ-41 и его модифицированных аналогов. В разделе 3.2 обсуждаются термодинамические и

хроматографические характеристики адсорбции органических молекул на модифицированном различным количеством меламина адсорбенте ММет. В разделе 3.3 приводятся данные по газохроматографическому разделению энантиомеров на адсорбенте ГТС, модифицированном меламином с добавлением хирального селектора. В подразделе 3.4 обсуждаются полученные результаты по исследованию поверхности, конкурентной адсорбции энантиомеров, адсорбционным и хроматографическим свойствам адсорбента ГТС, модифицированного циануровой кислотой.

#### Замечания по работе.

1. В разделе 2.2.2 автор приводит методику модифицирования ГТС меламином с добавлением хирального селектора: на 3 г ГТС берется 0.3 г (10% по массе) меламина и 30 мкг (0.001%) (+)-ментола. Это опечатка?
2. В качестве доказательства разделения энантиомеров 2-бутанола автор приводит хроматомасс-спектрометрические данные для двух фракций, полученных после полупрепаративного разделения. Представленные данные свидетельствуют о том, что в двух фракциях имеется 2-бутанол, но не доказывают разделение на энантиомеры. Почему не проводился поляриметрический контроль для выделенных фракций?
3. Вызывает вопрос отнесение пиков на хроматограммах (рис.3.39-3.50) к разным изомерам. Поскольку в рацемате должно содержаться равное количество энантиомеров, то площади их пиков на хроматограмме должны быть одинаковыми. На некоторых же представленных хроматограммах (например, рис. 3.42 б) площади пиков отличаются в разы. Чем это обусловлено?
4. Автор утверждает, что «молекулы 2-галогенбутанов по размерам заведомо меньше размеров полости супрамолекулярной структуры циануровой кислоты, даже с учетом вандерваальсовых радиусов» и делает вывод по результатам хроматографических экспериментов, что «энантиоселективность супрамолекулярной структуры циануровой кислоты проявляется по причине того, что один энантиомер адсорбируется внутри полости супраструктуры циануровой кислоты, а другой – вовне». Чем принципиально отличаются молекулы энантиомеров, например, 2-бромбутана, чтобы настолько сильно отличались их адсорбционные свойства?

На мой взгляд, объекты, рассматриваемые в диссертации, изучены полно. Выводы являются обоснованными и четко сформулированными. Работа грамотно построена, написана литературным языком, хорошо оформлена, хотя и встречаются небольшие недочеты:

- на хроматограммах, приведенных на стр. 108-118 не приводятся шкала на осях, что затрудняет сравнение полученных данных;
- встречаются опечатки.

Указанные замечания не являются принципиальными и не снижают высокую положительную оценку диссертационной работы Аллаяровой Дарьи Александровны. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

По теме диссертации опубликовано 9 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ и Web of Science и тезисы 14 докладов, которые достаточно полно отражают ее основное содержание.

Считаю, что диссертационное исследование Аллаяровой Д.А. представляет собой серьезную научно-квалификационную работу, которая выполнена на высоком уровне и содержит решение задач, имеющих значение для развития физической химии. Тематика работы полностью соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия (п. 3. «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях»).

Таким образом, по своей актуальности, новизне, научной и практической значимости, достоверности результатов и сделанных выводов диссертационная работа «Адсорбция органических соединений на графитированной термической саже и адсорбентах типа МСМ-41, модифицированных супрамолекулярными структурами меламина и циануровой кислоты» соответствует требованиям пп. 9-14 постановления Правительства от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней», а ее автор, Аллаярова Дарья Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент  
старший научный сотрудник лаборатории  
физико-химических методов анализа  
Уфимского Института химии –  
обособленного структурного подразделения  
Федерального государственного бюджетного  
научного учреждения Уфимского федерального  
исследовательского центра  
Российской академии наук (УфИХ РАН),  
кандидат химических наук,  
специальность 02.00.04 – Физическая химия  
450054, г. Уфа, проспект Октября, д. 71,  
тел. (347) 235-60-96; e-mail: ivanov\_sp@anrb.ru



Иванов Сергей Петрович  
22 ноября 2018г

Подпись с.н.с., к.х.н. Иванова Сергея Петровича заверяю:  
Ученый секретарь УфИХ РАН,  
д.х.н.



Гималова Ф.А.