

УТВЕРЖДАЮ

Ректор Федерального государственного
бюджетного учреждения высшего

образования «Воронежский
государственный университет»

д.э.н., проф. Д.А. Ендовицкий



2018 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу

АЛЛАЯРОВОЙ ДАРЬИ АЛЕКСАНДРОВНЫ

«Адсорбция органических соединений на графитированной термической саже и адсорбентах
типа МСМ-41, модифицированных супрамолекулярными структурами меламина и
циануровой кислоты»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Рассмотрев диссертационную работу Д.А. Аллаяровой «Адсорбция органических соединений на графитированной термической саже и адсорбентах типа МСМ-41, модифицированных супрамолекулярными структурами меламина и циануровой кислоты» в соответствии с п.24 «Положения о присуждении ученых степеней», отмечаем следующее.

Актуальность темы исследования

Диссертационная работа посвящена изучению адсорбционных и хроматографических характеристик адсорбентов с однородной поверхностью, а также их аналогов, модифицированных двумерными супрамолекулярными структурами меламина и циануровой кислоты. Энантиоселективные технологии являются достаточно востребованными для фармакологии, биологии и химии реагентов. Получение оптически чистых соединений представляет собой сложную задачу ввиду идентичных физических и химических свойств энантиомеров в ахиральной среде. Поэтому разработка эффективных хроматографических методов разделения позволит решить такие актуальные проблемы как мониторинг асимметричных реакций, анализ энантиомерной чистоты и обеспечение контроля качества лекарственных препаратов на основе чистых энантиомеров.

Для решения проблем энантиоселективного разделения веществ в диссертационной работе Аллаяровой Д.А. предлагается использовать упорядоченные на наноуровне супрамолекулярные структуры, нанесенные на адсорбенты с однородной поверхностью. Однородная поверхность адсорбента способствует равномерному нанесению модификатора, а также повышает скорость массопереноса. Поэтому применение предложенных в диссертации Аллаяровой Д.А. неподвижных фаз для разделения энантиомеров представляется актуальным.

Новизна исследований и полученных результатов, сформулированных в диссертации

В диссертационной работе Аллаяровой Д.А. впервые установлены физико-химические характеристики адсорбции ряда органических соединений на высокоупорядоченном мезопористом кремнеземе МСМ-41 и его модифицированных аналогах. Проведена оценка энергии межмолекулярных взаимодействий с использованием зависимости энергии адсорбции от поляризуемости *n*-алканов (метод Донга) и метода линейного разложения энергии адсорбции; определена условная величина, характеризующая полярность поверхности исследуемых адсорбентов, а также исследована функция неоднородности поверхности модифицированных образцов. Показано, что наилучшим способом снижения полярности МСМ-41 является метилирование поверхности триметилхлорсиланом, так как последнее приводит к наибольшему снижению полярности при сохранении геометрической однородности поверхности. Разработана методика получения хиральных адсорбентов на основе супрамолекулярных сетчатых структур меламина и циануровой кислоты, при самосборке которых осуществляется индуцирование хиральности путём управляемой энантиоморфной кристаллизации. Показана возможность селективного разделения рацематов 2-бромбутана, 2-хлорбутана, 2-хлорпентана, 1,2-дихлорпропана, 2-бутанола, 2-пентанола, камфена и лимонена на модифицированных супрамолекулярными структурами меламина и циануровой кислоты адсорбентах ММет и ГТС.

Научная и практическая значимость результатов диссертационных исследований, полученных автором

В диссертационной работе Аллаяровой Д.А. решен ряд фундаментальных и практических задач.

Полученные результаты по физико-химическим характеристикам адсорбции ряда органических соединений на мезопористом высокоупорядоченном адсорбенте МСМ-41 и его модифицированных аналогах представляют собой большой объем наукоемких данных, которые в дальнейшем могут быть полезны для исследователей в области адсорбции,

хроматографии, а также при разработке энантиоселективных неподвижных фаз для жидкостной хроматографии.

Разработаны методики получения хиральных адсорбентов на основе ГТС и адсорбента ММет (МСМ-41, модифицированный триметилхлорсиланом) с супрамолекулярными структурами меламина и циануровой кислоты, самосборка которых сопровождалась индуцированием хиральности в соответствии с методикой получения энантиоморфных кристаллов по Кондепуди. Установлена возможность селективного разделения на таких адсорбентах энантиомеров 2-бромбутана, 2-хлорбутана, 2-хлорпентана, 1,2-дихлорпропана, 2-бутанола, 2-пентанола, камфена и лимонена с высокими критериями разделения до 7.6. Так как время анализа составило для 2-хлорбутана, 2-хлорпентана, 2-бромбутана, и 1,2-дихлорпропана 1.2, 2.25, 1.3 и 1.35 минут соответственно, то результаты диссертационной работы могут быть применены для экспрессного разделения на энантиомеры легкокипящих органических веществ.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Диссертация Аллаяровой Д.А. соответствует критериям, установленным п.9-14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. В работе содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития соответствующих отраслей знаний специальности 02.00.04 – Физическая химия, а именно п. 3 - определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях.

Рекомендуется использование материалов диссертационного исследования для решения задач анализа энантиомерной чистоты веществ и обеспечения контроля качества лекарственных препаратов на основе чистых энантиомеров. Также, материалы кандидатской диссертации Аллаяровой Д.А. могут быть использованы для создания технологий разделений стереоизомеров в режиме жидкостной хроматографии.

Результаты диссертационного исследования Аллаяровой Д.А. представляют научный интерес для ведущих институтов, занятых схожей проблематикой по созданию современных адсорбентов для хроматографии, таких как: Самарский государственный технический университет, Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН, Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Институт физической химии и

электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Институт геохимии и аналитической химии РАН им. В.И. Вернадского.

Достоверность основных положений и выводов

Научные положения и выводы диссертационного исследования обоснованы результатами газохроматографического эксперимента, расчетами необходимых величин по достаточно известным теориям и положениям физической химии и адсорбции. Достоверность разделения энантиомеров подтверждается данными конкурентной адсорбции энантиомеров из растворов рацематов, с поляриметрическим контролем, а также результатами хромато-масс-спектрометрического анализа содержимого виал, через которые был пропущен газ-носитель, содержащий соответствующие первому и второму пику вещества.

Замечания по диссертационной работе

Диссертационная работа Аллаяровой Д.А. заслуживает общей высокой оценки, однако имеются следующие замечания:

1. Требуется обоснование утверждения, что образование силоксановых связей происходит при температуре 180⁰С (стр. 75).
2. Авторы относят индукционные межмолекулярные взаимодействия к специфическим взаимодействиям (формула (3) автореферата и (2.11) диссертации), однако, известно, что индукционные межмолекулярные взаимодействия являются неспецифическими. (см., например, Киселев А.В. "Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии", М: ВШ. 1986 стр. 10,12.). Желательно было бы также в работе привести значения дипольных моментов и поляризуемостей сорбатов и функциональных групп сорбентов, поскольку они определяют индукционные, ориентационные и дисперсионные взаимодействия, дать ссылки на работы, в которых предложен метод линейного разложения энергии адсорбции и поляризационный метод Донга.
3. Отсутствие в диссертации структурных формул модификаторов (метиламина и циануровой кислоты) затрудняет наглядное выявление предположительного механизма взаимодействия сорбент-сорбат с точки зрения возможных химических взаимодействий (в работе приведены только номенклатурные названия данных соединений). Отсутствие данных структурных формул также затрудняет выявление приблизительной двумерной гомохиральной супрамолекулярной структуры модификатора на поверхности МСМ-41.
4. Авторы определяют только энергетические характеристики взаимодействий сорбент - сорбат. Однако, если адсорбция энергетически выгодна и сорбционные центры равнодоступны для различных сорбатов, удерживаемый объем может определяться не

энергией адсорбции, а размером сорбата, поскольку большее число молекул малого размера может поместиться на поверхности сорбента, даже, если их энергия адсорбции невелика. Авторы не приводят значения площадей поперечного сечения различных сорбатов, что не позволяет провести анализ зависимости значений удерживаемых объемов от размера сорбата.

5. Имеются неточности в написании формул, например, формулы (3)-(5) автореферата (2.11 - 2.14) диссертации согласованы, если в левой части (4) и (2.12) стоит не $-\Delta F$, а $-\Delta F^{spsc}$.

Формула (2.9) диссертации должна выглядеть следующим образом $P = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta F^{spsc}}{\Delta F} \right)_i}{n}$, а не как написано в диссертации, аналогично формула (7) в автореферате. На рис. 3.17 – 3.37 отсутствуют подписи осей. На стр. 85 имеется ссылка на работу (93 маг), во фразе "... несколько менее равномерно..." (стр. 104) слово "несколько" лишнее. Имеются незначительные орфографические ошибки, в автореферате некоторые слова сливаются.

Апробация работы и соответствие автореферата тексту диссертации

Диссертационная работа Аллаяровой Д.А. построена традиционным образом и представлена на 179 страницах машинописного текста, состоит из литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов и списка литературы, включающего 330 наименований. По результатам работы опубликовано 9 статей в рецензируемых научных изданиях, в том числе индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus. Работа апробирована на 6 всероссийских конференциях. Автореферат, выводы и публикации полностью отражают научные положения диссертации.

Заключение

Проведя оценку работы в целом, можно заключить, что диссертация Аллаяровой Д.А. является актуальной, логически завершенной научной работой, содержащей принципиально новые, важные для науки и практики результаты.

Представленная диссертационная работа «Адсорбция органических соединений на графитированной термической саже и адсорбентах типа МСМ-41, модифицированных супрамолекулярными структурами меламина и циануровой кислоты» удовлетворяет требованиям ВАК при Минобрнауки РФ и соответствует п. 9-14 Постановления Правительства РФ 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.

Настоящий отзыв рассмотрен и утвержден на заседании кафедры аналитической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» (Протокол № 17 от 03.10.2018 г.).

Селеменов Владимир Федорович
заведующий кафедрой аналитической химии
химического факультета
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
университет»
доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия),
профессор



(подпись)

Федеральное государственное бюджетное
образовательного учреждения высшего образования

«Воронежский государственный университет»

394018, г. Воронеж, ул. Университетская пр.

8 (473) 220-75-21

journal@chem.vsu.ru



Подпись Селеменова В.Ф. заверяю:

(подпись)

(расшифровка)