



САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
SAMARA UNIVERSITY

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева»

ул. Московское шоссе, д. 34, г. Самара, 443086
Тел.: +7 (846) 335-18-26, факс: +7 (846) 335-18-36
Сайт: www.ssau.ru, e-mail: ssau@ssau.ru
ОКПО 02068410, ОГРН 1026301168310,
ИНН 6316000632, КПП 631601001

14 ИЮН 2023

№ 104-3113

На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Ио первого проректора - проректора
по научно-исследовательской работе

Д.Т.Н., доцент


Гареев А. М.
« 13 » 2023 г.


ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Ле Динь Туана
"Адсорбция L- и D- гистидина
на углеродных нанотрубках из водных растворов",
представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Ле Д.Т. посвящена установлению физико-химических закономерностей хирального взаимодействия оптических изомеров гистидина с углеродными нанотрубками (УНТ) при различных температурах и концентрациях. Актуальность темы исследования определяется необходимостью развития фундаментальных основ разделения энантиомеров для целей направленного совершенствования технологий получения гомохиральных лекарственных препаратов и пищевых добавок. Разделение энантиомеров играет важную роль в фармацевтике, сельском хозяйстве, биохимии, биомедицине и др., поскольку разные энантиомеры, как правило, имеют различную биологическую активность, обусловленную наличием в живых организмах значительного числа хиральных биомолекул (L-аминокислоты, D-сахара, белки и нуклеиновые кислоты). Углеродные нанотрубки являются относительно новыми наносорбентами, обладающими высокими сорбционными свойствами. Свойство хиральности делает их перспективными материалами для задач разделения энантиомеров, однако такие исследования, как и физико-химические основы разделения энантиомеров, представлены в литературе недостаточно. Вследствие этого диссертационная работа Ле Д.Т. является актуальным исследованием как с теоретической, так и с практической точек зрения, а также вносит вклад в развитие физической химии при изучении хиральности нанотрубок и их способности разделять энантиомеры.

Объем и структура диссертационной работы

Диссертационная работа Ле Д.Т., выполненная в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», по содержанию и структуре полностью отвечает требованиям, предъявляемым к научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Она изложена на 141 странице, включает 62 рисунка, 22 таблицы и состоит из введения, литературного обзора, 4-х глав, выводов, списка использованной литературы из 180 наименований.

Научная новизна исследований и полученных результатов

Соискателем экспериментально доказана и теоретически обоснована большая селективность УНТ марки MKN-SWCNT S1 к D-гистидину, по сравнению с L-изомером, в области температур 25 – 80 °С и концентраций 0.005-0.05 моль/дм³. Эксперименты обсуждены в рамках модели кластерной адсорбции и с использованием методов квантовой химии, что позволило соискателю получить ряд научных результатов, определяющих новизну работы, которая заключается в следующем:

1. Анализом полученных автором изотерм адсорбции установлено, что величина адсорбции на УНТ D- изомера почти в 2 раза превышает таковую для L- изомера для всех исследованных температур и концентраций, а значения рассчитанных коэффициентов разделения энантиомеров на УНТ лежат в интервале 1.82 - 4.13, что больше имеющихся в литературе при разделении энантиомеров гистидина на других сорбентах.

2. Разработан подход к определению структуры гистидина на УНТ MKN-SWCNT S1, основанный на зависимости параметров модели кластерной адсорбции от структурных характеристик кластеров сорбата и возможности их определения из условия наилучшего согласия экспериментальной изотермы с моделью. Найдено, что L- гистидин сорбируется на УНТ в виде биполярных ионов и кластеров из 13 (25°С), 8 (35°С) и 7 (45, 55, 65, 80°С) молекул, а D-гистидин - в виде биполярных ионов и кластеров из 9 (25°С) и 7 (35, 45, 55, 65, 80°С) молекул.

3. Установлена связь между величиной энергии адсорбции гистидина на УНТ и числом "точечных контактов" атомов азота и кислорода аминокислоты с поверхностью трубки: чем больше "точечных контактов", тем больше энергия адсорбции, что согласуется с теорией "трехточечного взаимодействия".

4. Показано, что определяющий вклад в механизм взаимодействия энантиомеров гистидина в УНТ дают силы Ван-дер-Ваальса и стэкинг взаимодействия между УНТ и имидазольным кольцом аминокислоты. На основе результатов квантово-химического расчета сделан вывод о приблизительно равном вкладе этих механизмов в энергию адсорбции ($E_{адс}$) и большем вкладе в $E_{адс}$ кластеров по сравнению со вкладами отдельных биполярных ионов с ростом концентрации.

Теоретическая и практическая значимость результатов

Использованная автором модель кластерной адсорбции позволяет количественно учесть взаимодействия адсорбат-адсорбат между молекулами гистидина на поверхности УНТ и позволяет более точно интерпретировать экспериментальные изотермы адсорбции по сравнению с существующими моделями, что является значимым для понимания процесса адсорбции и его механизма. Предложенный автором подход к определению структуры адсорбата на УНТ дополняет существующие физико-химические методы структурного анализа, что является значимым, например, в каталитических реакциях, где структура адсорбата и катализатора имеют важное значение для полного понимания действия катализатора; в химии и физике поверхности как инструмент для изучения химических процессов, происходящих на поверхности и т.д.

В работе показано, что коэффициенты разделения энантиомеров гистидина на УНТ имеют большее значение, чем имеющиеся в литературе данные при разделении энантиомеров гистидина на других сорбентах. Это позволяет сделать вывод о перспективности использования нанотрубок для разделения энантиомеров гистидина. Выявленное уменьшение величины адсорбции с ростом температуры может быть использовано для регенерации УНТ.

Достоверность результатов, обоснованность выводов и рекомендаций

Объем проведенных исследований в полной мере позволил соискателю обосновать выносимые на защиту положения. Использованное научное оборудование и методы исследования адекватны достижению цели исследования и решению поставленных задач. Результаты диссертационной работы не противоречат известным положениям науки и экспериментальным данным, опубликованным в научной литературе.

Положения, выносимые на защиту теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены. Работа имеет заверченный характер, научные статьи и автореферат отражают и подтверждают заявленные положения.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в Воронежском государственном университете, Самарском национальном исследовательском университете имени академика С.П. Королева, РХТУ им. Менделеева, МГУ им. М.В. Ломоносова, ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, Санкт-Петербургском государственном университете, ФГБОУ ВО

«Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова».

Замечания по работе

В целом, диссертационная работа Ле Д.Т. производит благоприятное впечатление, выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровнях, однако, имеется ряд представленных ниже замечаний:

1. Разложения экспериментальных изотерм на парциальные вклады (рис. 3.7 - 3.12 диссертации) показывают отсутствие адсорбции мономеров при высоких концентрациях, однако физико-химические причины отсутствия адсорбции мономеров в области высоких концентраций не представлены.

2. В статье [2] (цитированная литература автореферата) предложен геометрический способ нахождения параметров модели однослойной кластерной адсорбции, однако соискатель использует метод наименьших квадратов для их определения, являющийся более сложным.

3. На рис. 2.1 диссертации представлена диаграмма распределения ионных форм гистидина при различных рН. Из текста непонятно, каким методом определяли эти ионные формы.

4. На стр. 48 при описании эксперимента, указано, что получали раствор аминокислот. Аминокислота одна – гистидин. Вероятно, автор имел в виду раствор, содержащий различные энантиомеры гистидина.

5. Учитывали ли при проведении квантово-химических расчетов влияние растворителя (воды) и рН раствора?

6. Непонятно, что имел автор в виду говоря о том, что параметры изотермы определяются из условия наилучшего совпадения экспериментальной изотермы с уравнением (2.10) (стр. 52 диссертации), наверно, параметры уравнения определяются из изотермы, построенной на основе экспериментальных данных.

7. Обозначение расстояния между центрами масс сорбента и сорбата символом R является неудачным, поскольку R^2 в представленной диссертации также обозначает коэффициент детерминации.

8. Присутствует некоторая небрежность в оформлении диссертации и автореферата, имеются опечатки.

Отмеченные выше недостатки и замечания не оказывают влияния на полученные результаты в диссертационной работе и не снижают достоинств исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В целом, диссертационная работа Ле Динь Туана «Адсорбция L- и D-гистидина на углеродных нанотрубках из водных растворов» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком уровне, в которой содержится решение поставленных актуальных задач разделения энантиомеров аминокислот. Полученные автором

результаты, отмеченная перспективность их использования, сделанные выводы в полной мере обоснованы.

По актуальности проблемы, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности и обоснованности результатов и выводов, диссертационная работа Ле Динь Туана соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Ле Динь Туан заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв подготовлен доктором химических наук, профессором, профессором кафедры физической химии и хроматографии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева Булановой Анджелой Владимировной и кандидатом химических наук, доцентом той же кафедры Шафигулиным Романом Владимировичем.

Московское ш., 34, Самара, Самарская обл., 443086, телефон (846) 335-18-26, электронная почта bulanova.av@ssau.ru, shafigulin.rv@ssau.ru.

Отзыв обсужден и утвержден на заседании кафедры физической химии и хроматографии государственного автономного образовательного учреждения «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», протокол № 11 от 13 июня 2023 года.

Зав. кафедрой физической химии и хроматографии
ФГАОУ ВО «Самарский национальный
исследовательский университет имени
академика С.П. Королева» доктор химических наук,
профессор _____

Людмила Артемовна Онучак

