

Отзыв
официального оппонента на диссертационную работу
Ле Динь Туана
на тему: «**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

Актуальность данного исследования несомненна, так как оно выполнено в актуальной области физической химии углеродных наночастиц и посвящено исследованию механизма хирального взаимодействия энантиомеров гистидина с углеродными нанотрубками (УНТ). Тема работы тесно связана с проблемой повышения эффективности действия лекарственных препаратов и пищевых добавок, выдвигающей требования практического использования оптически чистых изомеров в фармацевтической, пищевой и химической отраслях промышленности.

Различие в химических и биологических свойствах индивидуальных энантиомеров приводит к их различному влиянию на живые организмы, следствием чего является необходимость выделения из рацематных смесей гомохиральных изомеров. Для направленного энантиоразделения на УНТ, являющихся хиральными наносорбентами, необходимо понимание физико-химического механизма взаимодействия УНТ с биомолекулами на атомно-молекулярном уровне и интерпретация природы различного сродства УНТ к энантиомерам.

Диссертационное исследование направлено на выявление основных физико-химических закономерностей взаимодействия УНТ с оптическими изомерами гистидина. Углеродные нанотрубки, вследствие свойства хиральности, различным образом взаимодействуют с L- и D-изомерами гистидина, вследствие чего могут быть использованы для энантиоразделения. Однако в литературе нет четкого понимания природы различного сродства данного наносорбента к оптическим изомерам, а также отсутствует понимание механизма взаимодействия нанотрубок с энантиомерами на микроуровне.

Цели и задачи работы, направленные на установление физико-химических закономерностей взаимодействия оптических изомеров гистидина с углеродными нанотрубками для различных концентраций и температур, относятся к области физической химии и отвечают уровню кандидатской диссертации.

Научная новизна полученных результатов

Научная новизна диссертации состоит в разработке экспериментальных и теоретических подходов, позволяющих прогнозировать эффективность энантиоразделения, а также в построении физико-химической модели хиральных

взаимодействий углеродных нанотрубок с энантиомерами гистидина. Результаты исследования значимы для понимания физико-химических основ энантиоразделения.

В диссертации дано экспериментальное доказательство и теоретически обоснована большая комплементарность УНТ 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.

К достоинствам работы следует отнести развитие модели кластерной адсорбции для описания адсорбции энантиомеров гистидина на углеродных нанотрубках из водных растворов.

Достаточно интересным результатом является основанный на данной модели способ определения структуры сорбата на поверхности сорбента, состоящий в возможности определения структурных параметров кластеров сорбата из экспериментальной изотермы. Его применение в изученном диапазоне концентраций и температур позволило автору сделать оригинальный вывод о наличии на поверхности сорбента индивидуальных цвиттер-ионов и кластеров из различного числа цвиттер-ионов гистидина (7, 8 и 13 для L-гистидина, 7 и 9 для D-гистидина). Модель кластерной адсорбции расширяет представления о физической адсорбции, где существенный вклад в энергию адсорбции вносят связи сорбат-сорбат.

На основе анализа температурной зависимости изотерм адсорбции и оценки термодинамических параметров адсорбции L- и D-гистидина на УНТ сделан вывод о самопроизвольности и экзотермичности рассматриваемого процесса адсорбции, что подтверждено экспериментально установленным снижением величины адсорбции с температурой.

Автор дополняет интерпретацию изотерм на основе модели кластерной адсорбции исследованиями адсорбции энантиомеров гистидина на нанотрубках методами квантовой химии. Моделирование позволяет установить механизм адсорбции гистидина на УНТ (Ван-дер-Ваальсовские взаимодействия и π - π -стэкинг между имидазольным кольцом гистидина и углеродной нанотрубкой), что важно, например, для направленного выбора элюента при хроматографическом разделении энантиомеров на нанотрубках. Квантово-химический расчет также позволяет понять природу повышенной комплементарности нанотрубок к D-изомеру, которая обусловлена большим числом точечных контактов D-гистидина с адсорбентом, что приводит к повышенной величине энергии его адсорбции на УНТ.

Таким образом, экспериментальные исследования адсорбции энантиомеров гистидина на УНТ в сочетании с теоретическим анализом позволили автору построить логически обоснованную физико-химическую модель адсорбции энантиомеров гистидина на УНТ.

Практическая значимость полученных результатов состоит в выявлении эффективного сорбента для разделения оптических изомеров гистидина и обосновании возможности термической регенерации углеродных нанотрубок. Значения коэффициентов разделения, найденные автором из экспериментальных изотерм, в области исследованных концентраций и температур являются более высокими, чем для других сорбентов, что говорит о возможности эффективного количественного разделения L- и D-гистидина на углеродных нанотрубках MKN-SWCNT S1.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных экспериментальных методов с применением надежного оборудования (спектрофотометрия, ультразвуковое диспергирование, центрифугирование, комплекс программ Gaussian квантово-химического моделирования), использованием современных методов моделирования, согласованием результатов с известными литературными данными.

Оценка содержания диссертации, ее завершенности

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 141 странице, содержит 22 таблицы, 62 рисунка, список использованных источников из 180 наименований.

Во введении отражена актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, описаны научная новизна и практическая значимость работы, методология, методы исследования, обоснована достоверность результатов исследования, а также приведены положения, выносимые на защиту, отражен личный вклад автора в работу, указаны апробация результатов, объем и структура диссертации.

Глава 1 представляет собой литературный обзор, посвященный описанию структуры, свойств, методов синтеза УНТ и разделения оптических изомеров, дано определение кооперативных взаимодействий, примером которого является водородная связь, представляющая собой основной вид взаимодействия между молекулами в кластерах сорбата, образующихся в результате сорбции энантиомеров гистидина на УНТ. Кратко охарактеризованы основные методы разделения оптических изомеров, а также возможности программы GAUSSIAN для моделирования молекулярных структур.

Глава 2 содержит описание оборудования и методик, примененных в экспериментальной части и при моделировании, а также описание физико-химических характеристик использованных углеродных нанотрубок и аминокислоты. В разделе 2.6 приведен вывод уравнения кластерной адсорбции, использованного в диссертации для интерпретации изотерм адсорбции.

В главе 3 представлены полученные автором экспериментальные изотермы адсорбции энантиомеров гистидина на УНТ MKN-SWCNT-S1 (mkNANO, Канада) при температурах 25–80 °С, которые были использованы для вычисления

коэффициентов разделения смеси. Для интерпретации изотерм была применена модель кластерной адсорбции и сделан вывод о ее лучшем согласовании с экспериментом по сравнению с существующими моделями Ленгмюра и БЭТ. Зависимость изотерм адсорбции от температуры была использована для оценки термодинамических параметров адсорбции L- и D-изомеров гистидина на УНТ.

В главе 4 рассмотрен элементарный акт адсорбции мономера и димера L- и D-гистидина на модельной правовращающей углеродной нанотрубке методами квантовой химии и на этой основе проинтерпретирована большая комплементарность УНТ к D-изомеру.

Выводы содержат заключение по проведенной работе.

Замечания и вопросы по диссертационной работе:

1. Автор не конкретизирует раствор для получения изотерм адсорбции, представленных на рис. 3.1-3.3 диссертации. Это раствор рацемата или два разных раствора индивидуальных энантиомеров? Если использован раствор рацемата, то, как определяли содержание энантиомеров после сорбции?
2. Насколько однозначным является определение параметров изотермы адсорбции методом наименьших квадратов из условия наилучшего согласования экспериментальной изотермы с теоретическим пятипараметрическим (q_m , K_1 , K_n , m_n , n) уравнением (3.5)?
3. В табл. 4.5 и 4.7 диссертации (табл. 6 автореферата) представлена зависимость энергии водородной связи от числа Н-связей в кластере, что автор объясняет кооперативным эффектом. В чем заключаются причины эффекта кооперативности?

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы. Диссертация Ле Динь Туана написана хорошим научным языком, оформлена аккуратно и практически не содержит опечаток.

Содержание диссертационного исследования достаточно полно освещено в представленных автором публикациях.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Заключение

Диссертация Ле Динь Туана «Адсорбция L- и D-гистидина на углеродных нанотрубках из водных растворов» является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена задача построения физико-химической модели адсорбции энантиомеров гистидина на углеродных нанотрубках из водных растворов. Результаты работы прошли широкую апробацию. Работа полностью соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия: п. 3 Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз

