

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Измайловой Екатерины Анатольевны
«Адсорбция энантиомеров аланина из водных растворов на углеродных
нанотрубках», представленную на соискание ученой степени кандидата

химических наук по специальности

02.00.04 – Физическая химия

Хиральность и хорошие адсорбционные свойства углеродных нанотрубок (УНТ), позволяют рассматривать их в качестве возможных сорбентов для разделения энантиомеров, простейшими представителями которых являются L- и D-аланин. Различия во взаимодействии энантиомеров с хиральными нанотрубками определяет возможность их разделения.

Исследование природы различного сродства УНТ к энантиомерам связывает физико-химические характеристики сорбции со структурой адсорбента и адсорбатов, что важно для разработки соответствующих способов разделения. В этой связи тема, рассмотренная в работе, безусловно, актуальна.

Цели и задачи, поставленные в работе, относятся к области физической химии, в достаточной мере весомы и отвечают уровню кандидатской диссертации. Новизна связана с выбором конкретных химических систем, для которых проведенные исследования не описаны в литературе. Изучены процессы адсорбции при участии наночастиц для решения задач по разделению некоторых энантиомеров. Практическая ценность работы заключается в разработке способов разделения смесей молекул по свойствам хиральности.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения экспериментальных результатов (главы 3, 4), заключения с выводами, списка использованных источников и приложения. Диссертация изложена на 123 страницах

машинописного текста, содержит 15 таблиц, 53 рисунка, список использованных источников из 147 наименований.

Глава 1 диссертации содержит литературный обзор, посвященный описанию, способам получения и применению углеродных нанотрубок, способам разделения оптических изомеров. Приводится пример нелинейного эффекта самоусиливающейся сорбции с участием водородных связей, названного кооперативной адсорбцией.

Глава 2 включает в себя описание аппаратуры, объектов исследования, экспериментальных и вычислительных методов исследования. В разделе 2.6 дается вывод изотермы кооперативной сорбции, в которой предполагается, что на поверхности адсорбента молекулы адсорбата образуют кластеры, величина и расположение которых связаны с концентрацией и энергией (термодинамическими константами) межмолекулярных взаимодействий.

В главе 3, разделе 3.1, приведены результаты экспериментов по получению изотерм сорбции D и L-аланина на УНТ с правовращательной хиральностью. В разделе 3.2 изучаются коэффициенты разделения энантиомеров, полученные из изотерм. В разделе 3.3 обсуждается применимость различных моделей нелинейной сорбции для описания экспериментальных изотерм. Сделан вывод о наилучшем соответствии экспериментальным данным модели кооперативной сорбции, разработанной автором. В разделе 3.4 найдены параметры модели. В разделе 3.5 производится сравнение предложенной модели изотермы с известными моделями Ленгмюра и БЭТ. Делается вывод о большей точности и информативности предложенной в работе кластерной модели.

Глава 4 посвящена квантово-химическому моделированию взаимодействия энантиомеров аланина с участком боковой поверхности УНТ, длина которого примерно равна диаметру (в районе 1 нм). При малых концентрациях рассматривается система УНТ – мономер, а при больших концентрациях рассматриваются варианты систем УНТ – кластер, состоящий

из мономеров, связанных между собой водородными связями. Путем квантово-химических расчетов найдены энергии указанных систем.

По логике представления материала и по объему проведенных исследований работа в целом является достаточно обоснованным, завершенным трудом и соответствует уровню, предъявляемому к кандидатским диссертациям.

К достоинствам диссертационной работы и ее автора следует, прежде всего, отнести развитие идеи кооперативной сорбции, представленной в виде оригинальной модели, и вывод уравнения изотермы общего типа, вытекающий из этой модели. Подход авторов модели, опубликованной в престижном журнале *Carbon*, аналогичен теории устойчивости комплексов Бьеррума и так же красив. Можно спорить, насколько в общем случае корректно описание образования молекулярных комплексов (кластеров) химическими уравнениями с четкой стехиометрией, однако, из теории координационных связей известно, что эта схема применима при образовании водородно-связанных комплексов, т.е. достаточно точно в рамках проведенного исследования.

Подгонка параметров модели с целью наилучшего описания экспериментально полученных изотерм сорбции энантиомеров аланина на УНТ дала возможность интерпретации сорбционных систем в виде атомно-молекулярных паттернов, удобных при квантово-химических расчетах. Последующие квантово-химические расчеты позволили объяснить и уточнить различия в адсорбционном поведении энантиомеров аланина на хиральной углеродной фазе.

В этой связи отметим очевидную научную новизну и высокий теоретический уровень работы.

Работа проводилась в рамках обратной задачи моделирования, суть которой — определение параметров и интерпретация свойств рассматриваемой экспериментальной системы. Хотелось бы пожелать автору для придания ее подходу большей предсказательной силы рассмотреть в

дальнейшей работе прямую задачу расчета изотерм сорбции по молекулярной структуре адсорбатов и адсорбента. Пока это трудновыполнимо, и автор это прекрасно понимает, указывая на с. 91 диссертации на то, что «расчет энергий связей методами квантовой химии не вызывает доверия». Однако представления о тенденциях в изменении энергии, основанные на геометрических моделях молекулярной системы, более надежны, что и было использовано автором при теоретическом анализе экспериментальных данных методом обратной задачи.

Наиболее существенные вопросы и замечания к работе:

1. Формула (1.2), приведенная в литобзоре, явно ошибочна: d_0 следует вывести из-под корня;
2. В главе 2, на с. 43-44 приведены параметры градуировок оптических изомеров на фотометре: они значимо различны. Свидетельствует ли это о поляризованности оптической системы фотометра? Не следовало ли бы для уверенности в правильности определения энантиомеров применять поляризующие фильтры?;
3. На с. 49, в формуле (2.14) для энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия не хватает отталкивательного члена, что исключает возможность определения равновесных характеристик взаимодействия;
4. Непонятно исследование 3.3.1. Спорное и никак не раскрытое по смыслу утверждение на с. 56 о том, что концентрационная зависимость плотности водного раствора дает информацию о строении молекулярных ассоциатов. Неужели в растворах аминокислот применяемой концентрации не происходит образование димеров или более сложных комплексов?
5. На с. 65 смысловая опечатка: вместо 0,03 М записано 0,003 М.
6. Рассуждение в главе 4 о том, что молекулы (мономеры) энантиомеров аминокислоты по разному удалены от поверхности трубки (если иметь в виду геометрическую поверхность, то зеркально симметричные фигуры не могут различаться по нормальной координате) следовало бы уточнить:

при трехточечном касании энантимеры по разному удалены от ближайших атомов поверхности хирального сорбента.

Однако сделанные замечания не умаляют достоинств сложной и яркой диссертационной работы. Диссертация выполнена на хорошем научном уровне. Основные результаты диссертации опубликованы в рецензируемых журналах. Автореферат верно отражает содержание работы.

Работа удовлетворяет требованиям, установленным п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Автор диссертации Измайлова Екатерина Анатольевна заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия».

Официальный оппонент:

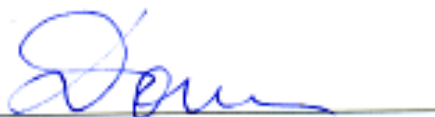
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник

Лаборатории сорбционных методов

«ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии

им. В.И.Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН)»

Долгоносов Анатолий Михайлович



Специальности, по которым официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.02 – «Аналитическая химия», 02.00.04 – «Физическая химия»

Контактные данные: тел.: +7(495)9397056, e-mail: amdolgo@mail.ru

Адрес места работы: 119991, РФ, г. Москва, ул. Косыгина, д.19.

ГЕОХИ РАН, Лаб. сорбционных методов

10 ноября 2020 г.



Подпись руки
Удостоверяю

Зав. канцелярией ГЕОХИ РАН

Подпись руки *Анатолия Долгоносова*
Анатолий Долгонос