

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Измайловой Екатерины Анатольевны на тему «Адсорбция энантиомеров аланина из водных растворов на углеродных нанотрубках», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются одним из уникальных и востребованных материалов настоящего и будущего, который определяет направления современных исследований в области физики новых полупроводниковых материалов, наноэлектроники, физикохимии поверхностных явлений и технологии модификации свойств материалов, а также междисциплинарных исследований в сфере медицины, мониторинга окружающей среды и др. Остаются неизученными свойства и поведение УНТ в системах с биологически активными веществами, в которых они способны проявлять свойства хиральности и дать возможность созданию новых материалов и методов на их основе для разделения энантиомеров. В связи с этим, тема диссертационной работы Измайловой Е.А. затрагивает и решает **актуальную** проблему по выявлению адсорбционных взаимодействий между хиральными углеродными нанотрубками и энантиомерами аланина - представителя аминокислот.

Рассматриваемая диссертационная работа представлена в лаконичной форме, аргументированно и законченно изложена на 122 стр., включая введение, 4 главы, выводы, список литературы (147 источников), содержит 15 таблиц и 53 рисунка. Работа заинтересовывает своей тематикой, стилем изложения, выбранными подходами к решению задач, экспериментальными методами исследования, включающими методы физической, аналитической химии, компьютерного моделирования, и теоретическим описанием результатов. Диссертационная работа аккуратно оформлена, литература оформлена в соответствии с правилами ГОСТ, таблицы и графический материал информативны.

В 1-ой главе автор раскрывает особенности структуры УНТ, как представителей наноматериалов, приводит их классификацию по свойству хиральности, а также подчеркивает проблему диспергируемости УНТ в разных средах и приводит способы ее решения. Автор отмечает высокую сорбционную способность УНТ как к неорганическим (азот, пары воды), так и органическим соединениям (предельные, непредельные и ароматические углеводороды), которая варьируется за счет их функционализации гетероатомами, однако, не устанавливает взаимосвязь выраженных сорбционных свойств УНТ с их плохой смачиваемостью и химической инертностью.

Проведенный автором анализ работ по адсорбции органических соединений, показывает, что основными типами взаимодействий УНТ с молекулами сорбатов являются гидрофобные,  $\pi$ - $\pi$  связывающие, электростатические взаимодействия и водородные связи, при этом сорбция может происходить как на дефектах стенок и открытых концах, так и в порах трубок. Широкий ряд работ по адсорбции аминокислот на УНТ в обзоре литературы и их моделированию разными квантово-химическими методами подтверждает **актуальность задач**, поставленных в диссертационной работе Е.А. Измайловой. Тем не менее, в обзоре следовало бы отразить возможности и ограничения приведенных методов моделирования и указать на преимущества использованного пакета программ Gaussian. Кроме того, в выводе к главе 1 при формулировании научной проблемы желательно указать конкретные причины выбора данных объектов и методов исследования и постановки заявленных задач.

В главе 2 диссертационной работы автор дает характеристику основным объектам исследования, включающим одностенные углеродные нанотрубки и растворы аланина в L- и D-формах, описывает способ экспериментального определения изотерм адсорбции аланина, пикнометрического исследования растворов и фотометрическое количественное определение аланина. **Особого внимания** в данной главе заслуживают разделы 2.6-2.8, в которых автор

делает вывод аналитического выражения изотермы адсорбции аминокислоты, описывает методику расчета взаимодействий Ван-дер-Ваальса и приводит детали квантово-химического эксперимента – основного метода и подхода в данной работе. Выражение 2.13 для изотермы адсорбции, полученное автором, предполагает возможность образования димеров и кластеров из  $n$  молекул при адсорбции на поверхности сорбента, и этим отличается от модели адсорбции Ленгмюра и БЭТ. Данное выражение является **научно значимым** для описания сорбционных явлений в системах с амфолитами, т.к. на его основе оказывается возможным установить структуру кластеров адсорбата.

Вместе с этим, в главе 2 следовало бы указать следующие дополнительные сведения: фирмы производители УНТ и аланина, метод определения удельной поверхности УНТ или дать ссылку на соответствующий источник литературы, привести диапазоны концентраций растворов и соотношение сорбент/сорбат, используемые для построения изотерм адсорбции аланина.

3-я глава диссертационной работы представляет экспериментально полученные изотермы адсорбции L- и D-аланина на углеродных нанотрубках и интерпретирует их на основе предложенной автором модели кооперативной адсорбции, что составляет **научную новизну** работы. Заслуживает научного интереса **достоверно установленный** автором факт наличия двух плато на изотерме адсорбции D- и L-аланина УНТ, который свидетельствует как о хиральности нанотрубок, так и сорбатов, а также факт большего сродства исследованных УНТ к D-энантиомеру аланина в сравнении с L-аланином. Рассчитанные коэффициенты распределения свидетельствуют о способности сорбента извлекать оба энантиомера аланина из водного раствора, при этом коэффициент разделения D-аланина в 5-12 раз выше такового для L-аланина в диапазоне концентраций от 0,025 до 0,005 моль/л, что подтверждает **практическую значимость** результатов для развития способов энантиоразделения веществ.

Следует отметить, что автор приводит **экспериментальное доказательство** правомочности применения модели кооперативной адсорбции к полученным результатам, что подтверждает их **достоверность**. Применение аналитического выражения к экспериментальным изотермам адсорбции позволило автору **впервые** получить информацию о типе и структуре кластеров сорбата и стадиях сорбционного процесса, что является **теоретически значимым**. В диапазоне низких концентраций (менее 0,007М) происходит сорбция преимущественно мономеров аланина, в диапазоне концентраций выше 0,03М L-аланин сорбируется в виде 7-мерных кластеров, тогда как D-аланин в виде 9-мерных кластеров. Важно отметить, что автор оценивает **адекватность** применения модели БЭТ к экспериментальным изотермам, доказывает **преимущества** предложенной модели кооперативной адсорбции при описании результатов и наглядно демонстрирует механизм сорбционного процесса.

В главе 4 автор использует метод квантово-химического моделирования для описания элементарного акта адсорбции энантиомеров аланина на правовращающей УНТ и определения структур кластеров L- и D-аланина в водном растворе. **Научно значимыми** являются результаты расчетов энергии адсорбции мономеров и димеров L- и D-аланина, свидетельствующие о том, что существенный выигрыш в энергии будет достигнут при адсорбции D-энантиомера в форме изомера, занимающего меньшую посадочную площадку. Автором **достоверно** подтверждено отсутствие образования ковалентных связей, а также комплекса с переносом заряда в исследуемой системе сорбент-сорбат, и выдвинуто обоснованное предположение о преимущественном вкладе сил Ван-дер-Ваальса в энергию адсорбции на поверхности УНТ. Следует отметить, что определенные атомные расстояния в системах энантиомеры аланина-УНТ не противоречат таковым в работах, процитированных в литературном обзоре, что указывает на их **достоверность**. Использование метода квантово-химического моделирования позволило автору **развить представления** о природе

кооперативной адсорбции путем выявления структуры кластеров сорбатов и количественного подтверждения роста энергии водородной связи за счет кооперативных взаимодействий в кластерах аланина.

**Теоретически значимым** является установление причины повышенного сродства нанотрубок к D-аланину: согласно квантово-химическому расчету, хиральность УНТ обеспечивает преимущественный доступ D-изомеров аланина к поверхности правовращающих УНТ, большее число контактов, и как следствие, большую энергию адсорбции мономеров, димеров и кластеров D-энантиомера по сравнению с L-энантиомером.

**Практическая значимость работы** заключается в обнаружении и доказательстве повышенной энантио селективности нового сорбционного материала к D-изомеру аминокислоты, позволяющей рекомендовать его в качестве перспективного хирального сорбента для выделения оптически чистых форм соединений, применяемых в медицине и сельском хозяйстве.

Вместе с этим, следует отметить некоторые **замечания** по работе:

1. Из обзора литературы неясно, какие из способов позволяют получить хиральные или ахиральные нанотрубки, и каково их соотношение в продукте синтеза? Как влияют условия на получение тех или иных УНТ?
2. Автор подчеркивает важность очистки УНТ, в таблице 2.1. приводит степень очистки 90%, однако, не указывает что составляют 10% фазы сорбента. От чего следует очищать УНТ и каково влияние присутствия других фаз на их активность в процессах сорбции?
3. В разделе 2.4 указано, что для фильтрования суспензий УНТ перед анализом был использован фильтр «Красная лента», диаметр пор которого 5-8 мкм. Уточните, каков был размер частиц УНТ в дисперсиях до обработки УЗ и после, учитывая, что в таблице 2.1. приведен размер УНТ 0,5-2 мкм?
4. В диссертационной работе не сказано, какова была используемая мощность и длительность воздействия УЗ на суспензии УНТ и растворов аминокислот, в то время как известно, что эффект УЗ может быть существенным в отношении структуры и свойств, как дисперсной фазы, так и дисперсионной среды. Как изменились свойства УНТ и молекул

аланина при воздействии УЗ? Какова была температура раствора при воздействии УЗ?

5. В тексте диссертации недостаточно полно охарактеризовано влияние воды на сорбцию аминокислоты УНТи на учет влияния растворителя при компьютерном моделировании сорбции из водных растворов на УНТ.
6. В работе не приведено сведений оприроде активного центра на поверхности сорбента при сорбции цвиттер-ионов аланина из раствора.
7. В тексте работы встречается использование различных аббревиатур для обозначения одного и того же понятия, в частности, «SSA» и «S» – для обозначения удельной поверхности сорбента.

Указанные замечания не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку диссертационного исследования Е.А. Измайловой.

**Заключение.** Основные результаты диссертации опубликованы соискателем в высокорейтинговых научных журналах (из них 2 работы опубликованы в журналах первого квартиля) и доложены на представительных конференциях.

Автореферат диссертации и опубликованные работы полностью отражают основное содержание работы.

Диссертационная работа Е.А. Измайловой является законченной научно-квалификационной работой, выполненной под руководством доктора химических наук, профессора Е.В. Бутырской, содержащей новое решение актуальной научной задачи о механизме взаимодействия хиральных углеродных наносорбентов и молекул органических амфолитов, имеющей существенное значение для специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия в пункте 1 «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ»; пункте 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях».

Можно заключить, что диссертация Измайловой Е.А. "Адсорбция энантиомеров аланина из водных растворов на углеродных нанотрубках" удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным Правительством Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9-14), а ее автор Измайлова Екатерина Анатольевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент

доцент кафедры химии

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования


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

кандидат химических наук (02.00.05 – электрохимия), доцент  
Новикова Людмила Анатольевна

394087, Россия, г. Воронеж, ул. Тимирязева д. 8.

тел. +7 (473) 2537659, e-mail: [yonk@mail.ru](mailto:yonk@mail.ru)

Л.А. Новикова

 «22» 10 2020г.

Подпись Л.А. Новиковой заверяю

Ученый секретарь ВГЛТУ

проф., д.с-х.н.





Чернышев М.П.