

Отзыв официального оппонента на диссертацию Быкова Егора Сергеевича

«Адсорбция летучих органических соединений на углеродном адсорбенте, модифицированном бислоями «жидкий кристалл – β -циклодекстрин», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Комплексы циклодекстринов типа «гость-хозяин» с различными органическими молекулами являются одни из наиболее интенсивно изучаемых объектов координационной химии, поскольку циклодекстрины способны как к селективному связыванию оптически активных молекул, так и к разделению позиционных и геометрических изомеров, что делает их перспективными материалами, применяемыми для разделения сложных смесей органических соединений, в том числе биологически активных веществ. Понимание механизма образования комплексов с молекулами циклодекстринов позволит улучшить эффективность и селективность разделения, например, за счет управления ориентацией макроциклических молекул путем премодификации поверхности углеродного адсорбента. Логичным решением в этом случае является использование жидких кристаллов, образующих на поверхности углеродного адсорбента упорядоченные структуры. Это позволяет обеспечить высокую селективность разделения, однако требует дополнительного исследования термодинамических характеристик сорбции органических соединений различных классов в условиях газовой хроматографии. В связи с этим выполненные Быковым Е.С. исследования термодинамических параметров сорбции органических соединений различных классов на углеродном адсорбенте, модифицированном двойным слоем «жидкий кристалл – β -циклодекстрин» и поиск взаимосвязи природы и строения слоя жидкого кристалла на возможность образования комплекса аналитов с макроциклическим соединением являются **актуальными**.

Научная новизна работы определяется полученными автором новыми данными о структуре поверхности сорбента, а также рассчитанными значениями термодинамических характеристик сорбции органических соединений различных классов – алканов, ароматических углеводородов, спиртов, циклических соединений различной природы, в том числе гетероциклических – на адсорбенте,

модифицированном как монослоями четырех различных жидких кристаллов, так и бислоями жидкий кристалл- β -циклодекстрин. Быковым Е.С. установлена наиболее вероятная ориентация молекул β -циклодекстрина в монослое, рассчитаны термодинамические параметры сорбции органических соединений на углеродном адсорбенте, модифицированном монослоями БКГФ, ГПОФАБ, ГЭОЦАБ, 8ОЦБ, предложен способ формирования бислоев на поверхности углеродного адсорбента с использованием ассоциированных жидких кристаллов и β -циклодекстрина и определены термодинамические характеристики сорбции органических соединений на полученном адсорбенте.

Полученные автором результаты могут быть успешно применены для получения новых неподвижных фаз для газовой хроматографии, направленных на разделение сложных смесей изомеров, в том числе оптических. Полученные в работе представления о структуре тонких пленок жидких кристаллов, макроциклических соединений и их сочетаний позволяют говорить о прогнозировании свойств наноструктурированных материалов, что является важной практической задачей в различных отраслях химического знания. Результаты, представленные в диссертации, расширяют понимание взаимодействий низкомолекулярных соединений с макроциклами и вносят значительный вклад в развитие физической химии сорбционных явлений, сопровождающих разделение смесей в таких системах, поэтому работа является **практически значимой**.

Диссертация Быкова Е.С. состоит из введения, пяти глав, заключения, приложения и списка использованных источников. Работа изложена на 197 страницах, содержит 24 таблицы и 72 рисунка. Список цитируемой литературы включает 197 наименований.

Обзор литературы (Глава 1) в целом отражает тематику диссертационной работы. Первый раздел посвящен описанию получения, структуры и свойств моно- и полислоев на межфазных поверхностях. В разделе описаны различные методы формирования упорядоченных структур на поверхности подложки и конструирования многослойных пленочных покрытий и материалов, приведены ссылки на соответствующую литературу, показаны варианты ориентации жидких кристаллов в монослое. Второй раздел описывает процесс комплексообразования с участием макроциклических соединений в объемных фазах и на поверхности

раздела фаз. В разделе рассмотрены некоторые макроциклические соединения, описаны их свойства: циклодекстрины, простые краун-эфиры, каликс[n]арены, кукурбит[n]урилы, пиллар[n]арены, циклофаны, циклопарафенилены. В заключительной части раздела приведены преимущества циклодекстринов перед другими макроциклическими соединениями. Третий раздел обзора литературы посвящен адсорбции паров органических соединений на углеродных адсорбентах, модифицированных монослоями жидких кристаллов и циклодекстринов и показано, что использование тонких слоев циклодекстринов на поверхности адсорбента дает возможность исследования термодинамических параметров процесса образования комплексов типа «гость – хозяин» на границе раздела фаз, что, в свою очередь, важно для получения изомерселективных неподвижных фаз для газовой хроматографии. В разделе также указано, что основные публикации, посвященные применению β -циклодекстринов в качестве компонентов неподвижных фаз для ГХ относятся в газо-жидкостной хроматографии.

Глава 2 диссертации содержит описание методики эксперимента. В главе подробно описаны использованные реагенты и материалы, приведены структурные формулы и физико-химические характеристики мезогенных жидких кристаллов, использованных в качестве модификаторов поверхности. В качестве адсорбатов для характеристики полученных сорбентов Быков Е.С. использовал 45 различных органических соединений: n-алканы от гексана до додекана, ароматические углеводороды – гомологи бензола, предельные одноатомные спирты линейного, разветвленного и циклического строения, оптические активные соединения (камфен, лимонен, борнеол, ментол, пинен, изомеры бутандиола). Для приготовления адсорбентов были использованы данные об удельной поверхности исходного углеродного материала и характеристики эффективной площади поверхности, занимаемой молекулой модификатора на плоской поверхности адсорбента. Для формирования двойного слоя «жидкий кристалл - β -циклодекстрин» использовали метод Layer-by-Layer, используемый для послойного нанесения модификаторов. Термическую стабильность приготовленных сорбентов исследовали методом ТГА, а удельную площадь поверхности и поровые характеристики материала определяли с использованием метода низкотемпературной сорбции/десорбции азота. Приведенные данные

демонстрируют некоторое снижение площади поверхности адсорбента после модификации (до 15%). В главе также описана классическая методика определения значений термодинамических параметров сорбции на основании газохроматографических данных, использованная диссертантом для расчетов. Отдельно приведена информация о статистической обработке экспериментальных данных и расчетных величин, полученных автором.

Глава 3 посвящена особенностям строения монослоя циклодекстринов на углеродной поверхности. На основании литературных данных, в Базе данных Кембриджского центра структурных данных CSD автором были найдены наиболее распространенные типы упаковок комплексов включения для циклодекстринов, а для каждого из типа упаковок были выделены один или несколько монослоев для поиска оптимальной ориентации относительно плоской углеродной поверхности. Для оценки супрамолекулярного строения монослоя циклодекстринов на поверхности адсорбента использовали ПО Gaussian. Автором было получено 9 различных ориентаций молекулы, из которых наиболее выгодными с энергетической точки зрения оказались варианты с боковой ориентацией циклодекстринов к углеродной поверхности. Однако такое расположение макроциклов неблагоприятно для инклюзионного и внешнесферного комплексообразования с органическими соединениями при адсорбции из газовой фазы, что приводит к необходимости дополнительной модификации поверхности твердого носителя для снижения ее гидрофобности. Для этой цели диссертантом предложено использование монослоя жидкого кристалла.

Глава 4 диссертации посвящена изучению адсорбционных характеристик и хроматографических параметров углеродного адсорбента на основе твердого носителя Carborack Y, модифицированного монослоями жидких кристаллов БКГФ, ГЭОЦАБ, ГПОФАБ, 8ОЦБ, три из которых (кроме БКГФ) относятся к ассоциированным жидким кристаллам. Оценка строения адсорбентов проведена на основе термодинамических характеристик сорбции органических соединений с точки зрения перспектив дальнейшего использования монослоя полярных жидких кристаллов в качестве ориентанта для β -циклодекстрина. Для слоя БКГФ, являющегося примером нематического мезогена с разветвленными концевыми группами, диссертантом рассчитаны константы Генри адсорбции, изменение

внутренней энергии и изменение энтропии адсорбции, а также проведено сравнение полученных значений для модифицированного и исходного адсорбента, соответственно. Для большинства из исследованных 29 соединений автором обнаружено большее падение энтропии для модифицированного сорбента, что говорит об увеличении локализованности адсорбции. Это указывает на ожидаемую неоднородность поверхности модифицированного сорбента. Изменение внутренней энергии на (не)модифицированном сорбенте растет с увеличением поляризуемости и эффективного радиуса молекул сорбата. Сопоставление термодинамических параметров сорбции для исходного и модифицированного адсорбента позволило автору предположить, что молекулы БКГФ в монослое расположены упорядоченно в виде регулярной структуры, имеющей дефекты малых размеров, на которых реализуется дополнительная локализация циклических и линейных неполярных сорбатов малой молекулярной массы. Аналогичные выводы автор делает и для адсорбента, модифицированного ГЭОЦАБ. Однако, возможность образования водородных связей за счет наличия в структуре ГЭОЦАБ свободных гидроксильных групп может обеспечить благоприятную ориентацию последующего слоя β -циклодекстрина на поверхности адсорбента. Дефекты упорядоченной структуры существуют и при модификации поверхности ГПОФАБ, что также приводит к частичной локализации адсорбции малых неполярных молекул. Однако, как и в случае ГЭОЦАБ, в структуре ГПОФАБ имеются доступные гидроксильные группы, что приводит к частичной локализации адсорбции и для кислородсодержащих соединений. Это позволяет использовать ГПОФАБ для получения двуслойной структуры с β -циклодекстрином. На сорбенте, модифицированном 8ОЦБ, диссертант наблюдал температурную зависимость структурной селективности сорбента, аналогичную модификации БКГФ, однако более слабая локализация адсорбции для п-ксилола говорит о меньшем количестве дефектов в слое 8ОЦБ при низких температурах. Повышение температуры приводит к росту количества дефектов за счет повышенной подвижности н-октилоксильных групп в структуре жидкого кристалла. Все исследованные автором жидкие кристаллы обладали структурной селективностью, увеличивающейся в ряду ГЭОЦАБ – 8ОЦБ – ГПОФАБ – БКГФ. Адсорбенты, модифицированные ГЭОЦАБ, 8ОЦБ и ГПОФАБ,

были использованы Быковым Е.С. для последующего формирования на поверхности бислоев жидкий кристалл – β -циклодекстрин.

В пятой главе диссертации представлены результаты изучения сорбционных и селективных свойств бислойных сорбентов жидкий кристалл – β -циклодекстрин. При использовании в качестве первичного модификатора ГЕОЦАБ автором показано наличие смешанного бинарного слоя модификаторов, который препятствует образованию комплексов включения, что является причиной отсутствия энантиоселективности сорбента по отношению к неполярным хиральным соединениям. Однако за счет взаимодействия молекул сорбатов с внешними гидроксильными группами β -циклодекстрина, модифицированный адсорбент на основе ГЕОЦАБ сохраняет способность к разделению полярных оптически активных соединений. При использовании ГПОФАБ автору удалось получить бислойный адсорбент с чередующимися слоями жидкого кристалла и β -циклодекстрина. При этом слой жидкого кристалла выполняет ориентирующую функцию, создавая расположение молекул макроцикла, допускающую частичное включение молекул сорбатов в полость β -циклодекстрина. Одновременно при этом происходит нарушение межмолекулярной ассоциации β -циклодекстринов, о чем свидетельствует рост значений теплот адсорбции спиртов по сравнению с исходным сорбентом. Использование в качестве модификатора δ ОЦБ позволяет в еще большей степени изменить ориентацию молекул β -циклодекстрина, что приводит к усилению внутрисферных взаимодействий и обеспечивает сохранение свойственной β -циклодекстринам энантиоселективности. Все исследованные автором сорбенты типа «жидкий кристалл – макроцикл» также сохраняют свойственную жидким кристаллам структурную селективность, которая исследована на примере разделения пары м-/п-ксилолов. По итогу проведенной работы автором предложен адсорбент на основе твердого носителя Carborack Y, модифицированного монослоями жидкого кристалла δ ОЦБ и β -циклодекстрина. При использовании в качестве неподвижной фазы в газовой хроматографии сорбент проявил высокую структурную селективность по отношению к позиционным изомерам ксилола, а также обладал значительной энантиоселективностью по отношению к сорбатам различной полярности.

Диссертация соответствует паспорту специальности «Физическая химия»:

- пункту 2: «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов»; пункту 3: «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях» (В диссертации определены термодинамические функции сорбции 35 соединений различных классов в предложенных автором системах углеродный адсорбент/жидкий кристалл и углеродный адсорбент/жидкий кристалл/ β -циклодекстрин – газовая фаза, а также параметры компенсационных уравнений).

Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, вполне обоснованы, опубликованы в открытой печати в журналах, рекомендованных ВАК, и прошли апробацию на ряде конференций и симпозиумов, в том числе и международных. Выводы, сделанные в диссертации, основываются на экспериментально полученных результатах и не вызывают сомнений. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации. Все основные результаты диссертационной работы получены автором лично.

Диссертационная работа Быкова Е.С., как и любое объемное научное исследование, не свободна от недостатков. Не останавливаясь на технических и мелких недочетах, можно выделить следующие вопросы и замечания:

1) В работе не указаны условия проведения хроматографического эксперимента, хотя автор использует метод обращенной газовой хроматографии для описания процесса адсорбции органических соединений на изучаемых объектах. Необходимо указать параметры колонки, количество повторных образцов, тип используемого хроматографического оборудования и условия эксперимента, привести примеры хроматограмм.

2) Каким образом проверялась равномерность нанесения модификаторов на поверхность углеродного сорбента?

3) В работе полностью исключается из рассмотрения влияние газа-носителя на физико-химические параметры сорбции. Необходимо привести обоснование этого допущения.

4) Существует ли зависимость величин термодинамических функций сорбции от фазового состояния используемого жидкого кристалла?

Все приведенные замечания не снижают общего положительного впечатления о работе. Диссертационная работа Быкова Егора Сергеевича представляет собой объемное научное исследование, обладающее бесспорной практической ценностью и выполненное на высоком научном и экспериментальном уровне. По своей актуальности, научной новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов диссертационная работа полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатской диссертации (пункты 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года с изменениями, внесенными постановлением Правительства Российской Федерации № 335 от 21 апреля 2016 года), а ее автор Быков Егор Сергеевич заслуживает присуждения ему степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент

Ведущий научный сотрудник лаборатории спектральных и хроматографических исследований Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

 Канатъева Анастасия Юрьевна

19.08.2021

Подпись к.х.н. Канатъевой А.Ю. заверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН

Д.х.н.



 Костина Юлия Вадимовна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29

Контактный телефон: 8 (495) 954-42-75

e-mail: tips@ips.ac.ru