

## О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Бондаревой Ларисы Петровны «Многоионные равновесия и динамика сорбции алифатических аминокислот на комплексообразующих катионообменниках и полиамфолитах», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04. – Физическая химия

Диссертационная работа Бондаревой Л.П. посвящена *актуальной проблеме* физической химии – развитию теории сорбции биологически активных веществ и выявлению взаимного влияния органических и неорганических ионов при конкурентной сорбции на полимерных материалах. Наиболее масштабные современные проблемы связаны с применением ионообменных технологий для выделения, разделения и концентрирования биологически активных веществ, поиском новых подходов для создания и разработки экологически и экономически обоснованных процессов разделения и концентрирования аминокислот. Поэтому *актуальность диссертационной работы*, посвященной созданию физико-химической модели сорбции аминокислот на комплексообразующих ионообменниках, физико-химическому обоснованию выбора сорбента и оптимизации условий извлечения алифатических аминокислот из сложных водных сред, не вызывает сомнений. Актуальность работы подтверждается её поддержкой Министерством образования и науки РФ в рамках реализации федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (госконтракт № П1041 от 31.05.2010) и госзадания Министерства образования и науки РФ (проектная часть) (госконтракт № 4.2186.2014/К от 17.07.2014).

**Цель диссертационной работы** Бондаревой Л. П. – выявление физико-химических особенностей и установление закономерностей сорбции алифатических аминокислот на комплексообразующих ионообменниках из водных сред, обусловленных изменением водородного показателя и ионной формы сорбента. Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи: определение равновесных характеристик сорбции моноаминомонокарбонных алифатических аминокислот на моно- и бифункциональных комплексообразующих ионообменниках и установление физико-химических закономерностей их распределения с учетом изменения ионных форм сорбтива и сорбента; выявление влияния водородного показателя среды на распределение аминокислот, катионов меди (II) и никеля (II) в условиях их совместного присутствия между комплексообразующим ионообменником и водным раствором; измерение энтальпии сорбции аминокислот из водных растворов на модернизированной калориметрической установке, работающей в изопериболическом режиме по схеме герметичного жидкостного калориметра; а также установление физико-химических принципов прогнозирования селективного выделения алифатических аминокислот и катионов металлов из водных растворов различной кислотности на основе детализации ха-

рактера межчастичных взаимодействий в системе «аминокислота – ионообменник – вода»; описание динамики сорбции аминокислот с использованием модели переноса вещества через границу раздела фаз, учитывающей диффузионные сопротивления в каналах слоя и зернах ионообменника, установление условий и режимов выделения и разделения компонентов. Поставленные задачи в представленной к защите диссертации полностью решены и цель работы достигнута.

**Научная новизна** данной работы заключена в том, что на основе детального изучения влияния водородного показателя среды на природу и характеристики сорбции алифатических аминокислот комплексообразующими ионообменниками предложены схемы гетерогенных равновесий в системе, учитывающие изменения как ионных форм аминокислот, так и функциональных групп сорбентов, доказано, что первичными сорбционными центрами ионообменников являются их функциональные группы, а вторичными – поглощенные аминокислоты, принимающие участие во взаимодействиях с переносом протона в фазе ионообменника, установлено изменение сродства ионов аминокислот при переходе от монофункциональных к бифункциональным ионообменникам, определены вклады ионообменных и необменных составляющих сорбции и характеристики поглощения моноионных форм аминокислот.

Разработан способ прецизионного измерения энтальпии сорбции веществ из растворов с применением многоампульной ячейки для поэтапного насыщения ионообменника сорбатом без перезагрузки и термостатирования калориметрической установки, определены интегральные и дифференциальные энтальпии сорбции ионов алифатических аминокислот карбоксильными и фосфорнокислыми ионообменниками, установлена симбатность зависимостей энтальпий сорбции аминокислот комплексообразующими ионообменниками и коэффициентов сорбционного равновесия от водородного показателя среды и степени заполнения поверхности.

Выявлена закономерность поведения ионообменных систем алифатических аминокислот с участием катионов переходных металлов, зависящая от соотношения констант устойчивости ионитного комплекса и соединения аминокислоты с металлом в водном растворе.

Модернизирована модель Томаса для описания динамики сорбции аминокислот на макропористых полиамфолитах, учитывающая влияние диффузионных сопротивлений в каналах слоя и зернах ионообменника и нелинейный характер зависимости равновесных концентраций компонентов в растворе и фазе сорбента, предложено кинетическое уравнение, описывающее зависимость степени извлечения компонента от продолжительности контакта раствора со слоем макропористого ионообменника в колонне с неподвижной загрузкой сорбента.

Предложены оптимальные условия разделения аминокислот и катионов металлов из водных растворов с различным водородным показателем.

**Достоверность и обоснованность** результатов исследования, научных положений, выводов и рекомендаций является высокой, так как автором тщательно выполнен масштабный эксперимент, проведен анализ полученных результатов и их сопоставление с литературными данными.

Значимость полученных результатов и сделанных выводов в ходе работы определяется вкладом, который они вносят в развитие фундаментальной науки, в частности в физическую химию поверхностных явлений, а также возможностью их использования в процессах выделения, разделения и концентрирования биологически активных веществ из сложных по составу растворов с применением комплексообразующих ионообменников.

Материалы, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, представляют интерес для учреждений, занимающихся изучением поверхностных явлений, адсорбции и хроматографии, в частности для Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Санкт-Петербургского государственного университета, Самарского национального исследовательского университета имени С.П. Королева. Также они могут быть рекомендованы к использованию в курсах лекций по физической химии, поверхностным явлениям и дисперсным системам.

**Практическая значимость** настоящей работы связана с предложением физико-химических принципов разделения алифатических аминокислот и катионов металлов из многокомпонентных водных растворов на комплексообразующих ионообменниках, варьированием рН внешнего раствора или ионной формы сорбента и их реализацией на практике, защищенной двумя патентами РФ, а также со способом измерения энтальпии сорбции веществ из растворов при однократном снаряжении ячейки калориметрической установки переменной температуры с изотермической оболочкой и цифровой автоматизированной схемой тепловой калибровки и измерения температуры, защищенным четырьмя патентами РФ.

Проведенные научные исследования обладают несомненной новизной и возможностью практического внедрения результатов для создания принципиально новых технологических решений выделения и разделения близких по свойствам аминокислот из многокомпонентных водных растворов на предприятиях пищевой, биохимической промышленности и в практике аналитических лабораторий.

Диссертация представлена на 415 страницах, включает 137 рисунков и 55 таблиц. Работа состоит из введения, 7 глав, выводов, списка использованной литературы из 484 источников.

## Основные научные результаты работы:

Во *введении* обоснованы актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, изложена научная новизна, практическая значимость полученных результатов и основные научные положения, выносимые на защиту.

В *первой главе* проанализированы и обобщены литературные данные о взаимодействии алифатических аминокислот с ионообменниками, представлены современные подходы к описанию равновесия и динамики ионообменных процессов с участием органических соединений, показано отсутствие систематических исследований о влиянии водородного показателя среды и неорганических катионов на ионообменную сорбцию БАВ комплексообразующими ионообменниками.

*Вторая глава* посвящена описанию свойств объектов исследования: карбоксильных и фосфорнокислых катионообменников и полиамфолитов, алифатических аминокислот с карбоксильной и аминной группами у одного атома углерода; а так же использованных в работе методов исследования, в том числе оригинального калориметрического способа определения энтальпий сорбционных процессов.

В *третьей и четвертой главах* приведены результаты изучения равновесий комплексообразующих катионообменников и полиамфолитов с алифатическими аминокислотами в водных растворах с различным водородным показателем. Установлено, что энергетически более выгодна сорбция аминокислот ионообменниками, модифицированным противоионами аминокислоты, чем сорбция непосредственно на ионогенных группах катионитов или полиамфолитов, для изученных систем при разных значениях водородного показателя раствора оценены вклады ионообменной и сверхэквивалентной сорбции.

В *пятой главе* излагаются закономерности распределения алифатических аминокислот и катионов металлов между комплексообразующим ионообменником и водным раствором. Выявлено, что водородный показатель среды определяет природу взаимодействия между сорбтивом и ионообменником: возможно как разрушение ионитного комплекса с десорбцией катиона в раствор, так и образование смешаннолигандных комплексов в фазе сорбента при благоприятном сочетании констант устойчивости комплексов обменивающихся лигандов и наличии координационно-ненасыщенной формы ионообменника.

В *шестой главе* описана роль воды в сорбционных процессах аминокислот на комплексообразующих ионообменниках. Показано, что сорбция ионов алифатических аминокислот не изменяет содержания воды ближней гидратационной оболочки, при этом происходит увеличение общего количества растворителя в полиамфолите, в то время как обмен катионов переходных металлов сопровождается увеличением количества воды ближней гидратационной оболочки, при этом общее количество растворителя в ионообменниках уменьшается.

*Седьмая глава* посвящена исследованию и описанию сорбции компонентов на комплексообразующих ионообменниках в динамических условиях, а также приведены способы разделения близких по свойствам аминокислот на ионообменниках. Модифицирована известная модель динамики сорбции путем учета вклада внешней диффузии в сорбционный процесс и описаны выходные кривые сорбции аминокислот на макропористом ионообменнике.

Диссертационная работа Бондаревой Л. П. написана логично, грамотно оформлена, список литературы оформлен по требованиям ГОСТ, что также свидетельствует о высокой квалификации автора диссертационной работы.

Содержание диссертации полностью отражено в автореферате. Автореферат и публикации дают полное представление о новизне и объеме выполненной работы, практической значимости результатов и личном вкладе автора. Основное содержание диссертации изложено в 45 научных работах, полученные результаты широко апробированы на Международных и Всероссийских научных конференциях.

Анализ исследования, представленного Бондаревой Л.П., показывает, что в его результате автором получены ценные научные и практически важные результаты.

Тем не менее, по работе имеется ряд следующих вопросов и замечаний:

1. Данные калориметрических измерений приводятся без указания состава исходного раствора и равновесных составов фаз. В методике калориметрических измерений не сказано об определении состава образующегося раствора.
2. В табл. 2.9 на стр. 110 приведены уравнения изотерм сорбции и ионного обмена. Необходимо пояснить применимость такого большого числа уравнений для описания равновесий, изучаемых в диссертационной работе.
3. На стр. 128 указано, что по формуле (2.20) рассчитывали молярную энтальпию сорбции, в знаменателе этой формулы содержится произведение массы навески сорбента на количество сорбента. Следует уточнить, как определяли значение этого произведения и конкретно количество моль сорбента.
4. В работе неоднократно подчеркивалось, что «после модификации определенного количества функциональных групп ионообменников аминокислотами протекает сверхэквивалентная сорбция». Однако изотермы сорбции глицина на карбоксильных ионообменниках (рис. 3.1 и 3.2) отличаются от остальных изотерм и относятся к 1 типу по классификации ИЮПАК, то есть не отражаются наличие сверхэквивалентного ионного обмена.
5. Чем объясняется различие, приведенных в табл. 3.11, коэффициентов сорбционного равновесия глицина и  $\alpha$ -аланина на имеющих одинаковые функциональные группы катионитах КБ-2 и КБ-2э? Аналогичный вопрос возникает по величинам равновесных характеристик сорбции алифатиче-

ских аминокислот на иминокарбоксильном ионообменнике АНКБ-35, приведенным на стр. 229.

6. Почему при изменении рН энтальпия сорбции глицина и метионина на карбоксильном ионите КБ-2 меняет знак (рис. 3.5 и 3.11), а их же сорбция на КБ-4 протекает с экзотермическим тепловым эффектом во всем изученном интервале рН?
7. Глава 7.1.2 посвящена определению эффективных коэффициентов диффузии ионов в зерне ионообменника. В чем отличие предложенной методики от ранее известных способов? Как находится концентрация компонента у поверхности? По решению Бойда в формулы входят объемные концентрации, рассчитывать поверхностную концентрацию по потоку, кажется неверным, так как это количество вещества переносится не только на поверхность, но и в объем зерна, а поверхностная концентрация — это равновесная с внешним раствором.

Однако, высказанные замечания принципиально не затрагивают суть проведенного исследования и не ставят под сомнение достоверность представленных в работе результатов и корректность сделанных выводов и не повлияли на общую положительную оценку диссертационного исследования Бондаревой Л. П.

Представленная к защите работа является актуальным исследованием, выполненным на высоком уровне. В диссертационной работе Бондаревой Л.П. «Многоионные равновесия и динамика сорбции алифатических аминокислот на комплексообразующих катионообменниках и полиамфолитах» решена научная проблема физической химии поверхностных явлений, имеющая значение как для развития теории сорбции органических соединений в области определения равновесных характеристик процессов в многокомпонентных системах на межфазной поверхности и выявления влияния совместного присутствия органических и неорганических ионов на их конкурентную сорбцию полимерными материалами, так и для прикладных аспектов физической химии сорбционных процессов.

Полученные автором диссертационной работы результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. Работа базируется на большом экспериментальном материале и проведенных расчетах, написана грамотно и аккуратно оформлена, по каждой главе и работе в целом сделаны четкие выводы.

**Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям ВАК Минобрнауки России.**

Диссертационная работа Бондаревой Ларисы Петровны «Многоионные равновесия и динамика сорбции алифатических аминокислот на комплексообразующих катионообменниках и полиамфолитах» является полноценным и законченным диссертационным исследованием, выполнена на высоком научном уровне и вносит весомый вклад в развитие физической химии. По актуальности темы, научной новизне, объему и уровню проведенных исследований диссертация Бондаревой Л. П. соответствует требованиям, предъявляе-

мым к докторским диссертациям, установленным п. 9, 10 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (п. 9 в редакции Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 N 335), а ее автор Бондарева Лариса Петровна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

19 мая 2017 г.

**Официальный оппонент**

Заведующий лабораторией  
адсорбции и газовой хроматографии  
кафедры физической химии,  
химического факультета  
Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования  
«Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова»  
д.х.н., профессор

С. Н. Ланин

**Почтовый адрес:** 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1,  
строение 3, ГСП-1, Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,  
Химический факультет, кафедра физической химии,  
Лаборатория адсорбции и газовой хроматографии,

**Ланин Сергей Николаевич –**

д.х.н. 02.00.04 – физическая химия,  
телефон: 8 (495) 939-19-26  
Электронная почта: [snlanin@phys.chem.msu.ru](mailto:snlanin@phys.chem.msu.ru)  
[silica2012@gmail.ru](mailto:silica2012@gmail.ru)

Подпись официального оппонента доктора химических наук,  
профессора Ланина С.Н. заверяю

**Декан химического факультета**

Московского государственного университета  
имени М.В. Ломоносова,  
академик РАН, профессор



В. В. Лунин