

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Бондаревой Ларисы Петровны «**МНОГОИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ДИНАМИКА СОРБЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ НА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ КАТИОНООБМЕННИКАХ И ПОЛИАМФОЛИТАХ**», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

**Актуальность** темы представленной диссертации связана с необходимостью изучения и развития теории процессов, протекающих в гетерогенных многокомпонентных системах с участием синтетических ионообменников, биологически активных веществ (БАВ) и катионов металлов. Подобные системы характеризуются сложным набором гетерогенных и гомогенных равновесий, сопровождающих целевой сорбционный процесс. Глубокое изучение данных систем позволит разработать новые, более эффективные методы извлечения БАВ и разделении катионов металлов и аминокислот и в биохимическом синтезе.

**Целью** настоящей работы являлась выявление физико-химических закономерностей сорбции алифатических аминокислот на комплексообразующих ионообменниках из водных растворов, научное обоснование выбора сорбента и условий извлечения целевых компонентов из многокомпонентных растворов.

**Научная новизна** диссертации состоит в следующем:

- Впервые изучены гетерогенные равновесия в системе алифатическая аминокислота - комплексообразующий ионообменник и предложен механизм сорбции аминокислот, учитывающий изменения, как ионных форм аминокислот, так и функциональных групп ионитов.
- Разработан способ прецизионного определения энтальпии сорбции веществ из растворов с применением жидкостного калориметра, снабженного многоампульной ячейкой и автоматизированной системой измерения температуры и калибровки калориметра.
- Определены интегральные и дифференциальные энтальпии сорбции ионов глицина, L, D-метионина и L, D-валина карбоксильными и фосфорнокислыми ионообменниками.
- Установлены закономерности взаимодействия алифатических аминокислот с медной и никелевой формами комплексообразующих ионообменников.
- Выявлена роль воды в образовании сорбционных центров в фазе полиамфолитов, определены термодинамические характеристики гидратации ионообменников в различных ионных формах.
- Создана модернизированная модель динамики сорбции аминокислот на макропористых полиамфолитах.

**Практическая ценность работы** состоит формулировке и реализации на практике физико-химических принципов разделения алифатических аминокислот и катионов металлов из многокомпонентных водных растворов. Результаты диссертационной работы используются в лекционных курсах для студентов старших курсов в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», а также применены в технологии производства премиксов с микроэлементами на ОАО «Воронежский

экспериментальный комбикормовый завод». Результаты работы защищены семью патентами РФ.

Список опубликованных работ включает 1 монографию, 33 статьи в журналах, включенных в перечень ВАК РФ для опубликования основных научных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук, 4 статьи в рецензируемых научных журналах, 7 патентов РФ на изобретения и материалы 65 докладов, сделанных на конференциях.

**Структура и объем работы** Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 484 источников, и приложения. Работа изложена на 415 страницах включает 137 рисунков и 55 таблиц.

Во **введении** обоснован выбор темы исследования, сформулированы его цель и задачи. Отражены научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы на научных конференциях и публикациях по теме исследования.

В **первой главе** обобщены литературные данные по исследованию бинарных систем: аминокислота – ион металла, ионообменник – ион металла, а также взаимодействия алифатических аминокислот с ионообменниками в различных ионных формах, рассмотрены современные подходы к описанию равновесия и динамики ионообменных процессов БАВ. На основании проведенного анализа литературы выбраны направления исследования, формулированы основные цели и задачи работы.

Во **второй главе** описаны объекты и методы исследования, используемые в работе. В качестве сорбентов выбраны моно- и бифункциональные ионообменники, способные поглощать органические соединения, в том числе ионы аминокислот. В качестве сорбтивов использовались алифатические аминокислоты с карбоксильной и аминной группами у одного атома углерода: глицин, L, D-валин,  $\alpha$ -аланин, L, D-метионин.

Для определения тепловых эффектов применены два типа калориметрических установок: оригинальный герметичный жидкостный многоампульный калориметр, снабженный автоматизированной схемой измерения температуры и тепловой калибровки. Приведены методики проведения сорбционных экспериментов, расчетов констант устойчивости комплексов и статистической обработки результатов.

В **третьей главе** приводятся результаты исследования равновесий комплексообразующих катионообменников с алифатическими аминокислотами в водных растворах различной кислотности.

Сочетание термодинамического и спектрального методов исследования позволили уточнить природу и получить количественные характеристики сорбционного равновесия, выявить закономерности влияния ионной формы сорбтива и состава раствора на образование соединений в фазе ионообменника. Рассчитаны коэффициенты или константы уравнений изотерм, сорбционные емкости сорбентов. Сорбционная емкость катионообменников ( $CE$ ) по глицину максимальна в протонированной форме, коэффициенты сорбционного равновесия ( $k$ ) максимальны в щелочной области.

Определены тепловые эффекты сорбции аминокислот карбоксильными катионообменниками. Показано, что величины энтальпий в кислых и

нейтральных средах незначительны, что указывает на преимущественно необменное поглощение аминокислоты ионообменником. В щелочных растворах наблюдается значительный рост энтальпии, что связано с сорбцией анионов на протонированной форме ионообменника.

Выявлено существенное влияние рН на распределение алифатических аминокислот между карбоксильными катионообменниками и водным раствором, что позволяет варьированием кислотности разделить смеси аминокислот, катионов металлов или аминокислот с катионами металлов на ионообменнике на стадии сорбции или элюирования

При изучении изотерм сорбции метионина на фосфорнокислых ионообменниках КРФ-5п и КФ-7 показано, что при низких концентрациях равновесного раствора кривые выпуклые, что может свидетельствовать о преимущественном механизме ионного обмена. После некоторого насыщения активных центров сорбента происходит изменение формы изотермы, что свидетельствует о дополнительных сорбат-сорбат и сорбат-матрица взаимодействиях в ионообменнике.

На карбоксильных и фосфорнокислых ионообменниках в протонированной форме сверхэквивалентная сорбция возникает при разных степенях заполнения ионообменников аминокислотой. Дополнительные сорбционные взаимодействия в слабоосновных катионообменниках проявляются при модификации функциональных групп аминокислотными противоионами на 2-3 %, а в среднеосновных для этого нужно протекание ионообменного поглощения на 18-19%.

**Четвертая глава** посвящена исследованию равновесия в системе полиамфолит – алифатическая аминокислота в водных растворах с различным водородным показателем. Изотермы сорбции глицина, L, D-метионина и валина на иминокарбоксильным ионообменником АНКБ-35 относятся преимущественно ко II типу и описаны изотермами Ленгмюра–Фрейндлиха. Природа сорбционного взаимодействия существенно зависит от концентрации аминокислоты в растворе. С увеличением степени заполнения ионообменника возрастает коэффициент распределения ( $K_d$ ) биполярных ионов аминокислот. С ростом количества аминокислоты в фазе ионообменника возрастает доля дополнительных взаимодействий между ионами аминокислоты. Образующиеся ассоциаты аминокислоты являются дополнительными сорбционными центрами, которые присоединяют к себе дополнительные биполярные ионы аминокислоты.

Изучено взаимодействие глицина и  $\alpha$ -аланина с аминифосфоновым ионообменником Purolite S950. Изотермы сорбции аминокислот имеют S-образную форму, характерны для макропористых сорбентов с сильным или ослабленным взаимодействием сорбат–сорбент и позволяют предположить смену природы взаимодействия при увеличении степени заполнения ионообменника.

На основании полученных результатов показано, что наибольшую селективность полиамфолиты АНКБ-35 и Purolite S950 проявляют к биполярным ионам аминокислот в условиях образования ассоциатов в фазе сорбента по механизму сверхэквивалентной сорбции с увеличением концентрации биполярного иона во внешнем растворе, в то время как на карбоксильных и фосфорнокислых катионообменниках преимущественно сорбируется анион. Сорбционные емкости увеличиваются последовательно от

карбоксильных к иминокарбоксильному, фосфорнокислым и аминфосфоновому ионообменникам.

**В пятой главе** излагаются закономерности распределения алифатических аминокислот и катионов металлов между комплексообразующим ионообменником и водным раствором

Изучено взаимодействие глицина и метионина с медной формой карбоксильных катионообменников. Установлено, что при низких концентрациях глицина в равновесном растворе с рН 6 - 11 на карбоксильных катионообменниках может протекать ионообменная реакция, а в щелочных растворах преимущественно образуется смешаннолигандный комплекс в фазе ионообменника. В слабокислых и нейтральных растворах значения коэффициентов распределения имеют практически постоянную величину и незначительно увеличиваются с ростом кислотности. Минимальные коэффициенты распределения установлены в области рН близкой к изоэлектрической точке аминокислоты.

При изучении взаимодействия метионина с медной и никелевой формами фосфорнокислых катионообменников установлено, что сорбция аниона метионина приводит к разрушению ионитного комплекса более активным лигандом и выделению катионов меди (II) из ионообменника в раствор. Сделано предположение, что элюирование меди (II) происходит по механизму ионного обмена: аминокислота замещает катион металла в фазе сорбента. Определены состав комплексных соединений метионин-медь (II) и метионин-никель (II) и их константы устойчивости.

При снятии изотерм сорбции аминокислотных комплексов металлов на АНКБ-35 определено, что в фазу ионообменника входит однозарядный аминокислотный комплексный ион металла и образуются ионитные комплексы одного состава. В щелочной среде (рН>11) полиамфолит находится в координационно-активной (депротонированной) форме, и сорбция аминокислотных комплексов меди (II) и никеля (II) происходит в результате вытеснения одного аниона аминокислоты иминокарбоксильной группой полиамфолита. Изучение сорбции метионина АНКБ-35 в медной и никелевой формах из растворов с различным рН показало, что из нейтральных растворов аминокислота сорбируется в примерно равных количествах, при этом устойчивость соединений в фазе ионообменника выше для никелевой формы.

**В шестой главе** описана роль растворителя в образовании сорбционных центров в комплексообразующих ионообменниках. Изотермы поглощения паров воды АНКБ-35 и Purolite S950 в различных формах имеют S-образную форму, характерную для гидрофильных соединений, и указывают на изменение типа взаимодействия воды и ионообменника с ростом активности растворителя. Наличие противоионов приводит к неоднородности растворителя в ионообменнике. Глобулярная структура протонированного ионообменника может препятствовать гидратации полиамфолита, в то время как закрепленные на сорбенте протонированные ионы аминокислоты являются дополнительными центрами поглощения воды. Наименьшая гидратационная способность для ионообменника Purolite S950 наблюдается в протонированной форме, максимальная – в натриевой. Гидрофильность натриевой формы ионообменника способствует увеличению количества свободной воды, в то время как глобулярная структура водородной формы ионообменника приводит к сжатию

межпочечных расстояний и уменьшению количества воды дальней гидратации.

При определении энтальпий гидратации ионообменника Purolite S950 в различных ионных формах установлено, что максимальное значение  $\Delta_{hyd}H$  наблюдается при гидратации ионообменника в натриевой форме, минимальное – в аланиновой форме. Метод термического анализа позволил оценить состояние воды в фазе ионообменников, установить возможное перераспределение воды, вызванное состоянием функциональных групп и природой противоионов в фазе сорбента. Сложный характер взаимодействия в системе вода - ионообменник предполагает, что процесс дегидратации не является одностадийным, то есть молекулы воды обладают различной подвижностью и энергией связи с полимером.

**В седьмой главе** представлены результаты исследования сорбции и разделения компонентов на комплексообразующих ионообменниках в динамических условиях. Для уточнения вклада внешней и внутренней диффузии ионов изучена кинетика сорбции биполярных ионов глицина на Purolite S950 методом постоянно обновляемого раствора с высокой концентрацией сорбтива. Показано, что сорбция аминокислот протекает в режиме смешаннодиффузионной кинетики с переходом лимитирования внешней диффузии во внутреннюю. Проведено математическое описание динамики ионного обмена на неподвижном слое сорбента. В качестве математической модели был выбран метод расчета динамики ионообменных процессов, основанный на модели Томаса, в которой уравнение материального баланса дополняется уравнением кинетики. Адекватность предложенной модели проверена при ионном обмене катионов металлов на Purolite S950 ( $\text{Na}^+$ ) и биполярных ионов аминокислот на Purolite S950 ( $\text{H}^+$ ) на экспериментальной ионообменной установке. Возможность адекватного описания динамики сорбции подтверждена экспериментально расхождение экспериментальных и расчетных кривых сорбции не превышает 8 %.

На различии коэффициентов диффузии и равновесия сорбции ионов при различных рН раствора или рабочих формах комплексообразующего ионообменника основано разделение близких по свойствам алифатических аминокислот. Например, на карбоксильном катионообменнике КБ-4 в водородной форме возможно эффективное выделение анионов метионина из смеси с глицином; на КБ-2 и КБ-4 в натриевой форме разделение глицина и метионина; на полиамфолите АНКБ-35 ( $\text{H}^+$  или  $\text{Na}^+$ ) разделение биполярных ионов глицина и метионина; на Purolite S950 ( $\text{H}^+$ ) выделение анионов глицина из смеси с аланином. На экспериментальной ионообменной установке проведено разделение алифатических аминокислот на стадии сорбции и разделение катионов двухзарядных металлов (меди и никеля) на стадии десорбции раствором глицина.

***По работе можно сделать следующие замечания:***

1. В качестве объектов исследования выбраны слабокислотные карбоксильные катионообменники **КБ-2 и КБ-4**, среднекислотные фосфорнокислые катионообменники **КРФ-5п и КФ-7** и иминокрбоксильный амфолит **АНКБ-35**. Все указанные смолы не выпускаются с начала 90-х годов, т.е. более 25 лет. Из серийно выпускаемых в настоящее время использован только аминифосфоновый

2. В работе изучали взаимодействие глицина с карбоксильными катионообменниками КБ-2 и КБ-4 в протонированной форме при различных значениях рН (рН=2,0; 6,0 и 10,0). Однако при рН 6 и тем более при рН 10 данные катиониты находятся в натриевой или смешанно натрий-водородной форме. Из текста диссертации не ясно, учитывали ли это, а также непонятно исходные или равновесные значения рН приведены в таблицах и рисунках? То же самое можно сказать и для КБ-4 в натриевой форме. При рН=2 катионит почти полностью находится в протонированной форме.
3. На с.212. автором говорится: «В ходе эксперимента контролировали водородный показатель исходного и равновесного растворов аминокислоты и определили, что рН изменяется **незначительно** на уровне 1,3–1,8 единиц». Нельзя согласиться, что изменение рН на 1,3-1,8 ед. является незначительным.
4. С.342 и далее. (рис. 7.9 и далее) Выходные кривые сорбции и десорбции обычно изображают виде зависимости С/С<sub>0</sub> от объема пропущенного раствора, а не от времени пропускания.

**Замечания по стилю и оформлению работы:**

1. С.8 написано «...**слабоосновные** катионообменники», правильно - «слабокислотные катионообменники».
2. С.19 «В последние годы преимущественно производят малонабухающие **макропористые ионообменники**». Неверно, основную часть на рынке составляют иониты **гелевого** типа.
3. С.92, раздел 2.1.7 был бы уместен в литобзоре, т.к. в нем отражены практически только литературные данные. Тем более что в литобзоре есть соответствующий раздел (1.2.1).
4. С.110, табл.2.9. Почему-то отсутствует уравнение изотермы Ленгмюра.
5. С.356 «На заключительной стадии проводили десорбцию катионов никеля (II) с одновременной регенерацией ионообменной смолы раствором гидроксида натрия с концентрацией 0,5 моль/дм<sup>3</sup>». Здесь, видимо опечатка, и речь идет об использовании раствора минеральной кислоты, например, соляной.
6. Имеется ряд опечаток (С.73, 290).

Однако высказанные выше замечания носят не принципиальный характер и не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы, выполненной на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, с использованием целого ряда современных физико-химических методов анализа. В диссертации разработаны теоретические положения процессов, протекающих в сложных гетерогенных многокомпонентных системах с участием ионообменников, биологически активных веществ и катионов металлов. Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации убедительно

подтверждены многочисленными экспериментальными результатами, достоверность которых не вызывает сомнений. Результаты работы неоднократно докладывались на престижных российских и международных конференциях, отражены в одной монографии, 37 статьях в журналах, рекомендованных ВАК РФ. Практическая значимость подтверждается семью патентами РФ и результатами испытаний разработанных методов на ОАО «Воронежский экспериментальный комбикормовый завод». Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Представленная диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия: п. 3. «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирование активных центров на таких поверхностях».

Таким образом, по всем параметрам диссертационная работа **Бондаревой Ларисы Петровны** полностью соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении учёных степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.13 г. № 842, а ее автор заслуживает присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент  
заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных  
элементов ИФХЭ РАН,  
доктор химических наук  
по специальности 02.00.14-радиохимия,  
старший научный сотрудник,  
тел.: +7(495)335-9288, E-mail: vmilyutin@mail.ru

Милютин В. В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4;  
тел.: +7(495)955-4601; <http://www.phyche.ac.ru/>

Подпись Милютина Виталия Витальевича удостоверяю:  
Ученый секретарь ИФХЭ РАН  
кандидат химических наук

И.Г. Варшавская

« 25 » мая

