

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Е.С. Трунаевой "Необменная сорбция ароматических аминокислот полистирольными анионообменниками" на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.04 - физическая химия (химические науки)

Актуальность темы. Сорбционное извлечение и разделение смесей различных веществ ионообменными материалами являются активно изучаемыми практически значимыми процессами. Несмотря на огромное количество работ как отечественных, так и зарубежных ученых в области ионного обмена и необменной сорбции веществ ионообменными материалами, до сих пор не существует универсальных теорий, которые имели бы предсказательную силу. Для разных классов ионообменных материалов, как и для различных смесей и типов веществ, подвергающихся процессу сорбции, необходим поиск закономерностей и описание механизма этого процесса с учетом особенностей состава, строения и условий эксплуатации материалов и веществ, участвующих в сорбционном процессе. В этом смысле цель, поставленная в диссертационной работе Е.С. Трунаевой: установление физико-химических закономерностей, термодинамическое описание и формирование основ практического применения необменной сорбции ароматических аминокислот и смесей с их участием полистирольными анионообменниками - актуальна для современной физикохимии ионообменных материалов и представляет несомненный практический интерес.

В рамках поставленной цели получены следующие основные результаты, составляющие **новизну** диссертационной работы:

1. Предложен термодинамический подход для описания необменной сорбции аминокислот из сложных по составу растворов анионообменниками, основанный на стехиометричном взаимодействии сорбируемых веществ с функциональными центрами матрицы, позволивший оценить величины ряда важных количественных термодинамических характеристик.
2. Получены данные, свидетельствующие о влиянии состава раствора и природы боковых заместителей в молекулах аминокислот на степень их поглощения.
3. Установлено влияние эффекта высаливания на степень поглощения аминокислот из солевых растворов.
4. Метод квантово-химического моделирования использован для подтверждения предполагаемого механизма необменного поглощения аминокислот.

Теоретическая значимость. В работе изучены закономерности необменной сорбции аминокислот из водных растворов сложного состава и выработан термодинамический подход к описанию необменной сорбции, на

основании которого рассчитан ряд важных термодинамических характеристик.

Практическая значимость работы состоит в обоснованном выборе анионообменных материалов для разделения смесей, содержащих аминокислоты, а также в определении условий эффективного проведения процесса выделения.

Достоверность результатов работы подтверждается привлечением классических физико-химических методов изучения сорбционных процессов в статических и динамических режимах, состава раствора и непротиворечивостью полученных данных квантово-химического моделирования как полученным в данной работе экспериментальным данным, так результатам, известным из научно-технической литературы для аналогичных систем. Работ прошла успешную апробацию на нескольких российских и международной конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 148 страницах машинописного текста, состоит из 5-ти глав, введения и выводов, включает 43 рисунка, 10 таблиц. Список цитируемой литературы насчитывает 142 библиографических наименования, в том числе работы автора диссертации, выполненные в соавторстве.

Во введении обоснована актуальность темы исследований, поставлены цель и задачи работы, обоснована научная и практическая значимость, новизна работы, выделен личный вклад диссертанта.

В первой главе проведен обзор научно-технической литературы, посвященной как общим вопросам квантово-химического моделирования ионообменных материалов, моделям необменной сорбции на сорбентах разной природы, так сведениям о необменной сорбции и разделении веществ на ионообменных материалах. Основной акцент сделан на сорбции и разделении именно аминокислот разных типов. На основании проведенного анализа научно-технической литературы обоснован выбор идеи и принципов реализации метода «удерживания кислоты» для разделения аминокислотсодержащих смесей различного состава.

Во второй главе диссертации довольно полно описаны сорбенты АВ-17-2П в Cl-форме и АН-221, АН-251 в HCl-форме, а также аминокислоты и методы исследования, используемые в данной работе.

В третьей главе изложены результаты квантово-химического моделирования межчастичных взаимодействий в фазе сорбента при необменной сорбции аминокислот анионообменниками. Рассчитаны элементарные звенья цепей анионообменников АН-221, АВ-17 и катионообменника КУ-2 с молекулами воды, аминокислотой, а также аминокислоты с водой, в том числе в виде цвиттер-формы. Показано, что по результатам квантово-химических расчетов необменная сорбция молекул аминокислоты может осуществляться за счет взаимодействия между положительно заряженной аминогруппой сорбата и противоионом хлора у

функциональных групп с участием молекул воды. Рассчитаны энергии кулоновского взаимодействия, расстояния, определены устойчивые формы комплексов. Отмечена необходимость учета конкурирующих процессов при связывании поглощаемого вещества таких, как мицеллообразование в растворе.

Четвертая глава, являющаяся основной по смысловой нагрузке, посвящена термодинамическому описанию необменной сорбции индивидуальных аминокислот и аминокислот из сложных по составу растворов ионообменниками. Изложено теоретическое описание коэффициента равновесия и "дифференциальной энергии Гиббса" для случая необменного поглощения раствора матрицей сорбента. Получены изотермы сорбции фенилаланина, триптофана и гистидина исследуемыми в работе анионообменными материалами. Получены зависимости исправленного коэффициента равновесия от концентрации аминокислот, имеющие, как правило, экстремальный характер.

Далее в главе рассмотрены решения для описания равновесия сорбции двухкомпонентной смеси, которое применено для смесей соляная кислота-триптофан (гистидин) на трех типах исследуемых анионообменных материалов. Кроме того, изучены особенности сорбционного равновесия в системах с несколькими аминокислотами. Установлено, что взаимное влияние сорбируемых ароматических и гетероциклических аминокислот из смесей в водных растворах при необменном поглощении анионообменником АВ-17-2П (С1) определяется свойством сопутствующего цвиттерлита - стерическим фактором, гидрофобностью бокового радикала.

Изучены особенности сорбции аминокислоты при наличии в растворе разных минеральных компонентов.

Пятая глава описывает безреагентное разделение смесей веществ в условиях необменного поглощения. Отмечается, что для разделения смесей аминокислот использование рассматриваемых анионообменников нецелесообразно, поскольку сила закрепления в сорбенте и величина сорбции близки для цвиттерлитов разной природы. Проведена оптимизация разделения органо-минеральных растворов, в которых органическим компонентом является аминокислота, на высокоосновном анионообменнике АВ-17-2П в С1-форме.

Найденные экспериментальные и теоретические закономерности полностью отражены в основных **выводах** по диссертационной работе.

По работе можно, тем не менее, сформулировать некоторые **замечания и рекомендации**:

1. Не приведено обоснование выбора используемого базиса для квантово-химических расчетов.
2. Для квантово-химического моделирования фактически выбирался элементарный фрагмент ионообменных матриц, тогда как всюду по тексту указывается, что результаты характерны для "структуры" полимерного

ионообменника. Это неудачный перенос термина, ставший жаргонизмом, поскольку моделирование проведено для одного элементарного звена матрицы полимера без учета ближайшего окружения, которое может оказать заметное влияние на результаты моделирования.

3. Используемый термин "дифференциальная энергия Гиббса" (ур. 4.1.24, стр.89 диссертации) вводится без пояснений и не соответствует по смыслу общепринятому определению дифференциальных термодинамических функций, поскольку фактически не характеризует изменение энергии при распределении вещества между двумя фазами, а лишь изменение химического потенциала вещества в фазе сорбента, с вычитанием постоянной величины (μ_0). Кроме того, не ясна полезность расчета этого параметра для практического использования, а для фундаментальных вопросов, рассмотренных в диссертационной работе, его необходимо использовать с осторожностью.

4. Оцененные величины "дифференциальной энергии Гиббса" и ряд других, в частности, исправленные коэффициенты равновесия, построены в зависимости от концентрации сорбированных аминокислот в фазе раствора или ионообменника. Зачастую эти зависимости имеют экстремальный характер (см., например, рис. 4.1.3 и 4.1.5 на стр.93 и 95 диссертации). Автор, к сожалению, не обсуждает полученные зависимости в работе и причину возникновения экстремумов.

5. Работа не лишена определенного количества опечаток, пунктуационных и стилистических ошибок, а также использован устаревший и ошибочный термин "ионит" вместо "ионообменник". Кроме того, на кривых отсутствуют доверительные интервалы.

Сделанные замечания носят общий характер и нисколько не умаляют значимости выполненной работы, в которой решена важная для физической химии ионообменных материалов научная задача: показано влияние свойств ионообменной матрицы, природы и состава раствора на основные термодинамические характеристики процесса необменного поглощения аминокислот из сложных по составу растворов.

Выдвинутые на защиту научные положения и сделанные выводы в полной мере обоснованы. Основное содержание диссертации опубликовано в 10 статьях в журналах, рекомендованных ВАК РФ для кандидатских диссертаций.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Заключение. Диссертация Трунаевой Евгении Сергеевны "Необменная сорбция ароматических аминокислот полистирольными анионообменниками" является научно-квалификационной работой и удовлетворяет всем требованиям пп.9-11,13,14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842 (с изменениями постановления

Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 года N 335), сформулированным применительно к кандидатским диссертациям, и паспорту специальности 02.00.04 - физическая химия (в пп. 3, 4), а ее автор заслуживает присуждения искомой степени кандидата наук по специальности 02.00.04 - физическая химия (химические науки).

Официальный оппонент:

Заведующая лабораторией электродных процессов в жидкостных системах,
ведущий научный сотрудник

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химической физики Российской академии наук,
доктор химических наук (02.00.04 - физическая химия)

Золотухина Екатерина Викторовна

20.11.2018 г.

142432, г. Черноголовка,
проспект Академика Семенова, 1
www.icp.ac.ru
тел.: (49652)21681
E-mail: zolek@yandex.ru

"Личную подпись Е.В. Золотухиной заверяю
Ученый секретарь ИПХФ РАН
Доктор химических наук



Б.Л. Психа