



МОСКОВСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА  
( МГУ )

Ленинские горы, Москва,  
ГСП-1, 119991  
Телефон: 939-10-00  
Факс: 939-01-26

16.11.2018 № 1383-18/013-03

На № \_\_\_\_\_

«Утверждаю»

Проректор федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования

«Московский государственный  
университет имени М.В.Ломоносова»

А.А.Федянин

«16» ноября 2018г.



#### ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» на диссертационную работу Трунаевой Евгении Сергеевны на тему «Необменная сорбция ароматических аминокислот полистирольными анионообменниками», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности: 02.00.04- физическая химия.

#### **Актуальность темы диссертационной работы**

Диссертационная работа Трунаевой Евгении Сергеевны относится к очень востребованной области нетрадиционного препаративного разделения смесей веществ на ионитах без использования вспомогательных реагентов. В распространенных методах разделение электролитов на ионитах осуществляется за счет реакции ионного обмена и при этом для элюирования сорбированных ионов из ионообменника используют большие количества вспомогательных реагентов (растворов кислот, солей, щелочей, комплексообразующих реагентов). Последнее обстоятельство делает ионообменные процессы

нерентабельными при решении очень большого количества промышленных задач, в частности, задач переработки промышленных отходов, представляющих собой смеси простых электролитов (таких как травильные растворы, образующиеся в процессах металлообработки, отходы бумажного производства и т.д.). Принципиальная возможность разделения электролитов на ионитах без вспомогательных реагентов была открыта еще в 1963 году в работе американских ученых (Hatch, Dillon), которые неожиданно даже для себя обнаружили разделительный эффект при сорбции смеси кислоты и соли на сильноосновном анионите в форме того аниона, что и электролиты разделяемой смеси. В этом случае собственно ионный обмен не происходит, а имеет место необменная селективная сорбция электролитов. При этом сорбированные электролиты легко элюируются водой и другие вспомогательные электролиты не требуются. Тем не менее, промышленное воплощение этот метод получил фактически только в районе 1990 года, когда в Канаде компанией Есо-Тес были открыты принципиально важные технические решения. В мире уже работают сотни установок по такой переработке определенных промышленных растворов электролитов (в основном представляющих собой отходы промышленных производств) на сильноосновных анионитах. В нашей стране больших успехов в этом направлении в последние годы достигнуты под руководством Р.Х. Хамизова (ГЕОХИ РАН), который нашел возможным использовать такую схему для концентрирования РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты, а также для некоторых других задач. Ярким открытием в работах Н.Б. Ферапонтова (МГУ имени М.В. Ломоносова) и В.А. Даванкова (ИНЭОС РАН) является близкое по сути разделение смесей электролитов на так называемых сверхсшитых полистирольных сорбентах (которые, кстати, были разработаны еще в СССР и вошли в широкую международную практику). И в этом случае используется простое элюирование водой. Однако, метод разделения смесей электролитов за счет их необменной сорбции очень специфичен в плане составов смесей электролитов. Число разделяемых смесей, для которых эффекты разделения оказываются существенными для возможного промышленного применения, остается относительно невелико. В настоящее время метод развивается в плане поиска новых систем для решения актуальных задач, но в очень ограниченном числе научных групп. Обнаружение каждой новой системы, в которой возможно такое разделение, – это большой успех. Поэтому следует признать, что работа Е.С. Трунаевой, в которой предпринято изучение необменной сорбции аминокислот на анионитах и возможности использования необменной сорбции для разделения, относится к очень актуальной области.

## Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 148 страницах, содержит 10 таблиц, 43 рисунков и список литературы из 142 наименований.

Во введении кратко изложены предмет исследований и структура диссертации, обоснована актуальность проводимых в диссертации исследований, сформулированы цели работы, защищаемые положения, научная ценность и новизна представленных результатов, а также их практическая значимость.

Первая глава носит обзорный характер. В ней коротко воспроизведены основные сведения из теории квантово-химического моделирования, необходимые для изложения и понимания оригинальной части, представлены сведения о квантово-химическом моделировании ионообменных материалов. Перечислены основные концепции теоретического описания явления адсорбции твердыми адсорбентами, необменного поглощения электролитов. Кратко проанализированы работы по разделению смесей веществ, в которых используется явление необменной сорбции на ионитах.

Во второй главе охарактеризованы используемые в диссертации материалы, методы анализа и экспериментальные методики. Для исследования необменной сорбции трех аминокислот (гистидина, фенилаланина и триптофана) были использованы три типа анионообменников (макропористый анионит с четвертичными азотистыми основаниями, среднеосновный винилпиридиновой анионит и низкоосновный бифункциональный анионит, получаемый аминированием этилендиамином хлорметилированного макропористого сополимера стирола и дивинилбензола). Дана очень краткая характеристика использованного в работе метода квантово-химического моделирования.

В третьей главе представлены результаты достаточно подробного квантово-химического моделирования необменной сорбции аминокислот тремя типами анионитов в присутствии молекул воды. Моделирование проведено с использованием программы Gaussian 03 методом гибридного функционала плотности B3LYP в базисе 6-31G++(d,p). Как показывает известный из литературы опыт, выбранные функционал и базис адекватны рассматриваемой системе с участием воды. Ценность и целесообразность такого моделирования связана с тем, что молекулы аминокислот одновременно содержат в своей структуре способные ионизироваться аминогруппы и карбоксильные группы, а также органические радикалы, что затрудняет понимание механизма связывания аминокислот при необменной сорбции. Показано, что в ионообменнике центром притяжения биполярного иона аминокислоты являются или противоион ионообменника, или функциональная группа ионообменника в форме иона аминокислоты. Количественный анализ составляющих энергии

связывания показал, что в основном связывание аминокислоты с ионообменником происходит за счет водородных связей.

В четвертой главе представлены результаты экспериментального исследования необменной сорбции трех аминокислот (гистидина, фенилаланина и триптофана) на трех типах анионообменников как из водных растворов индивидуальных аминокислот, так и из смешанных растворов, содержащих по две аминокислоты. Показано, что низкая растворимость аминокислот в водных растворах определяет закономерности их необменной сорбции. Главной из этих закономерностей является низкая обменная сорбция. Показано, что изотермы сорбции гистидина и триптофана на всех трех типах ионита носят линейный характер. В то же время в случае фенилаланина на среднеосновном и низкоосновном анионитах наблюдаются значительные отклонения от линейности, что связано с мицеллообразованием в растворах.

Для термодинамического описания необменной сорбции аминокислот из растворов на ионообменниках в диссертации использованы положения стехиометрической теории адсорбции. Такой подход представляется логичным и обоснованным. Кроме того, в диссертации решены термодинамические уравнения для необменной сорбции смеси аминокислот. С использованием термодинамической стехиометрической теории сорбции обработаны экспериментальные результаты.

В пятой главе представлены результаты изучения динамики необменной сорбции аминокислот из водных растворов и десорбции водой. Показано, что вследствие слишком низкой и близкой необменной сорбции различных аминокислот анионитами, их разделение таким образом не достигается. В то же время в условиях необменной сорбции возможно отделение аминокислот от минеральных электролитов (хлорида кальция).

**Основной целью** диссертационной работы является установление физико-химических закономерностей, разработка термодинамического описания и формирование основ практического применения необменной сорбции ароматических аминокислот и смесей с их участием полистирольными анионообменниками.

#### **Научная новизна диссертационного исследования**

Методом квантово-химического моделирования установлено, что при необменной сорбции аминокислот ионообменниками различной природы сорбционными центрами являются функциональные группы с противоионами, в фазе сорбента происходит образование водородных связей между гидратными оболочками положительно и отрицательно заряженных групп сорбата и сорбента. При усложнении строения бокового радикала цвиттерлита в системе анионит АВ-17(Cl<sup>-</sup>)-аминокислота структурные характеристики и выигрыш в энергии

меняются незначительно, энергия водородной связи при закреплении ароматических аминокислот в анионите является одинаковой, а вклад гидрофобных взаимодействий мал.

Для описания необменной сорбции веществ и их смесей ионообменниками применен термодинамический подход, основанный на представлении о стехиометричности процесса необменного поглощения - на одном сорбционном центре удерживается определенное количество поглощенного вещества. Подход позволяет рассчитать коэффициенты равновесия, коэффициенты активности компонентов фазы сорбента, термодинамические константы равновесия, дифференциальные и интегральные энергии Гиббса.

Установлено, что необменное поглощение ароматических аминокислот из индивидуальных водных растворов полистирольными анионообменниками характеризуется близкими и невысокими величинами сорбции и близкими значениями термодинамических характеристик, что вызвано поглощением в узком концентрационном интервале, обусловленном малой растворимостью аминокислот и идентичностью закрепления их в сорбенте.

Показано, что необменная сорбция ароматических аминокислот анионообменниками из смесей с другими кислотами меньше по сравнению с сорбцией из индивидуальных растворов из-за конкуренции компонентов смеси, что в присутствии сопутствующей аминокислоты необменная сорбция определяется свойствами боковых радикалов цвиттерлитов, а при поглощении из солянокислых растворов определяется перезарядкой в катион. При сорбции аминокислот в смеси с солями эффект высаливания не оказывает значимого влияния на величину поглощения аминокислот, определяющим является образование органоминеральной соли в растворе.

### **Практическая значимость работы**

Закономерности необменной сорбции аминокислот из индивидуальных водных растворов и смесей с другими веществами, установленная природа сорбционных центров и основных действующих сил в фазе сорбента при необменном поглощении аминокислот анионообменниками, разработанные термодинамические основы описания необменного поглощения аминокислот ионообменниками и динамические закономерности при необменной сорбции аминокислот могут использоваться при создании новых методов разделения веществ на ионитах.

### **Значимость полученных результатов диссертационного исследования для развития физической химии**

Разработанный термодинамический подход для описания необменной сорбции аминокислот и их смесей ионообменниками, основанный на представлении о

стехиометричности процесса необменного поглощения, а также результаты термодинамической обработки экспериментальных данных для трех аминокислот на трех типах анионитов вносят существенный вклад в физическую химию систем с участием ионитов.

### **Достоверность и обоснованность основных положений и выводов**

Основные результаты диссертационной работы многократно докладывались и обсуждались на ряде конференций, а также опубликованы в 10 статьях в рецензируемых журналах из перечня ВАК.

### **Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

Результаты работы рекомендуются для ознакомления и использования в МГУ имени М.В. Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербургском государственном университете, ГЕОХИ РАН, ИНЭОС РАН.

Автореферат в достаточной степени полно отражает содержание работы и дает представление о достигнутых результатах.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы работы.

По диссертации можно сделать некоторые замечания, перечисленные ниже.

1. Нельзя признать удачным представленный в диссертации литературный обзор. В-первых, в нем на первое место вынесены сведения по квантово-химическому моделированию, хотя в диссертации это всего лишь один из методов исследования химической проблемы. Во-вторых, наиболее важный материал по сорбции веществ, представленный во второй части литературного обзора, слишком схематичен, он сведен практически только к перечислению работ. В литературном обзоре необходимо было отразить принципиально важные решения, которые позволили в 1990-х годах воплотить в промышленности методы, основанные на необменной сорбции.

2. При очень важном и интересном квантово - химическом анализе процессов необменной сорбции аминокислот следовало бы хотя бы на одном рисунке детально показать схему осуществления связи аминокислоты с ионитом, выделив конкретные водородные связи.

3. При термодинамическом анализе необменной сорбции следовало бы четко выделить вклад диссертанта в разработку стехиометрической теории адсорбции применительно к необменной адсорбции аминокислот. Это особенно важно, поскольку такая «разработка» вынесена в выводы диссертации.

4. Неудачным следует признать представление зависимостей коэффициентов активности в фазе ионита от концентрации не в фазе ионита, а во внешнем растворе, что затрудняет анализ полученных зависимостей.

5. Анализ зависимостей величин адсорбции от концентрации в растворе для случаев, когда в растворе с ростом концентрации могут протекать процессы агрегации, следовало бы провести более детально с учетом недоступности фазы ионита для крупных агрегатов. Тогда не возникало бы противоречащих термодинамике «уменьшения» величин адсорбции с «ростом» (а на самом деле уменьшением) концентрации в растворе (рис. 4.1.2 (а)).

6. На рис. 4.1.5 (б) на стр. 95 нереалистично выглядят зависимости дифференциальной энергии Гиббса для сорбции фенилаланина на среднеосновном и низкоосновном анионитах: невозможно объяснить, как одной и той же концентрации аминокислоты в растворе могут соответствовать два или даже три значения дифференциальной энергии Гиббса.

Данные замечания относятся к форме представления некоторых результатов и не снижают общую высокую оценку работы, которая выполнена на высоком научном уровне.

### **Заключение**

Диссертационное исследование Трунаевой Евгении Сергеевны представляет завершённую научно – исследовательскую работу, выполненную на актуальную тему, в которой решена фундаментальная научная проблема, имеющая существенное значение для развития физической химии. Представленные в работе результаты исследования достоверны, выводы и рекомендации обоснованы. Работа выполнена на достаточно высоком теоретическом, экспериментальном и аналитическом уровне. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в п. 1 «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ», п. 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», п. 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях».

По объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Трунаевой Евгении Сергеевны «Необменная сорбция ароматических аминокислот полистирольными анионообменниками», является научно-квалификационной работой, в которой представлены важные результаты изучения термодинамики необменной сорбции аминокислот на анионитах, необходимые для развития

нетрадиционных методов разделения смесей веществ на ионитах без использования вспомогательных реагентов. Работа соответствует требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842 "О порядке присуждения ученых степеней" (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Трунаева Евгения Сергеевна, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия..

Отзыв подготовил профессор, доктор химических наук

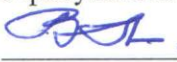
E-mail: [amtolmach@yandex.ru](mailto:amtolmach@yandex.ru)

Тел: 84959395243

 Толмачев Алексей Михайлович

Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, протокол заседания № 12 от «14» ноября 2018 г.

Заведующий кафедрой физической химии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, академик РАН, проф.

 Лунин В.В.

Почтовый адрес: Москва, 119991 Ленинские горы д.1 стр.3, кафедра физической химии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.


Телефон: 84959393530

Электронная почта: [larissa@chem.phys.msu.ru](mailto:larissa@chem.phys.msu.ru)

Секретарь заседания,

 Засурская Л.А.

И.о. декана Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, чл.-корр.РАН, профессор

 С.Н.Калмыков