

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор ФГБОУ ВО «Кубанский  
государственный технологический  
университет» по проектно-  
инновационному развитию и  
международной деятельности,

д-р техн. наук, профессор



*С.А. Калманович* С.А. Калманович

« 23 » 11 2018 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации – федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный технологический университет» на диссертационную работу Бибериной Евгении Сергеевны на тему: «Комплексообразование некоторых 3d-металлов с L-, D-формами N-(карбоксиметил)аспарагиновой и L-N-(карбоксиметил)глутаминовой кислотами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

### Оценка актуальности темы диссертационной работы

В диссертационной работе Бибериной Евгении Сергеевны на основе изучения процессов комплексообразования оптических (L-, D-формы) изомеров N-(карбоксиметил)аспарагиновой и (L-форма) N-(карбоксиметил)глутаминовой кислотами с некоторыми 3d-металлами впервые показано, что реакционная способность этих комплексонов связана с их строением этих. Полученные результаты позволили выявить особенности физико-химических характеристик новых комплексонов и оценить влияние природы катионов металлов на процессы комплексообразования, что позволило установить сферы практического использования изученных оптических изомеров комплексонов. Тематика диссертационного исследования актуальна как в теоретическом, так и в практическом отношении. Так, например, в медицине различия в химическом

сродстве лекарственных препаратов исключительно важны, так как позволяют избирательно воздействовать, например, на токсический металл, не нарушая гомеостаз эндогенных катионов в живом организме. Наиболее широко используемые комплексоны этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), диэтиленetriаминпентауксусная кислота (ДТПА), диаминодиэтилгликолевый эфир-тетрауксусная кислота (ДЭЭТА), 1,2-циклогександиаминтетрауксусная кислота (ЦГДТА) предоставляют в этом смысле малые возможности, хотя и проявляют некоторую специфику в отношении отдельных металлов. Из литературы [5] известны токсические явления при отравлении соединениями никеля. В то же время исследования по ускорению выделения его из организма малочисленны. Для целей снижения содержания в тканях и выведения из организма избыточной меди эти комплексоны оказались малоэффективными при лечении как животных, так и людей. Такие комплексоны, как ЭДТА, ДТПА, успешно конкурируют с эритроцитами за металл, но оказывают большое побочное воздействие на организм. Полученные нами результаты исследования так же, могут оказаться полезными для медицины.

### **Объем и структура диссертационной работы**

Диссертационная работа состоит введения, шести глав, заключения, списка литературы, включающего 130 ссылок на отечественные и зарубежные работы. Работа изложена на 118 страницах, включая приложение.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы и поставлены основные задачи, решению которых посвящена диссертационная работа, отмечена новизна и практическая значимость проведенных исследований.

**Первая глава** посвящена обзору научных публикаций по теме диссертационной работы. Представлен литературный обзор синтеза и свойств комплексонов, производных дикарбоновых кислот, и их комплексонов металлов, обсуждается связь между константой диссоциации и строением вещества.

**Во второй главе** описаны физико-химические методы исследования комплексонов и их комплексов: исследование кислотно-основного равновесия в растворах комплексонов, исследование процессов комплексообразования в растворах, поляриметрический метод изучения природы вещества, метод атомно-абсорбционной спектроскопии, метод дифференциальной термogrавиметрии, метод ИК-спектроскопии.

**В третьей главе** описаны приборы и методики проведения экспериментальных исследований. Для проведения эксперимента использовалось разнообразное современное оборудование.

**В четвертой главе** описан направленный синтез и физические свойства L-, D- изомеров N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты и L-изомера N-(карбоксиметил)глутаминовой кислоты. Рассмотрены методики и результаты изучения комплексообразования в растворах.

Поляриметрическим методом идентифицированы синтезированные изомеры комплексонов и вычислена величина удельного вращения  $[\alpha]$  для веществ, находящихся в растворе. Методом рН-метрического титрования получены данные для расчета концентрационных констант равновесия в водных растворах оптических изомеров комплексонов и исходных аминокислот.

**В пятой главе** описывается синтез твердых комплексов  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  с L-, D-КМАК и L-КМГК. Изучение состава комплексов  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  с L-, D-КМАК и L-КМГК проведено методами атомно-абсорбционной спектроскопии, термогравиметрией, ИК-спектроскопией. На основании выводов, сделанных по результатам анализа этими методами представлены возможные структурные формулы комплексов с оптическими изомерами новых, синтезированных автором работы, комплексонов.

### **Научная новизна исследований и полученных результатов**

В диссертационной работе применены оригинальные методики синтеза, позволившие впервые получить оптические изомеры комплексонов, производных янтарной и глутаровой кислот (L- и D-формы). Автором определены их кислотно-основные характеристики, установлены закономерности протекания реакций комплексообразования в системах комплексон - металл в водных растворах, определены области существования и устойчивость обнаруженных комплексов.

Выделены твёрдые комплексоны L-, D-КМАК и L-КМГК с  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ . Проведено атомно-абсорбционное, и термогравиметрическое изучение состава твёрдых комплексов и получены данные об их строении. Изучено строение оптических изомеров комплексонов, их комплексонов и изомеров исходных аминокислот методом ИК-спектроскопии.

### **Теоретическая и практическая значимость диссертации:**

Установлена зависимость физико-химических свойств оптических изомеров комплексонов моноаминного типа от их пространственного строения и состава. Полученные результаты исследования пополняют базу данных по

комплексонам, производным янтарной и глутаровой кислот. Установленные особенности свойств оптических изомеров комплексонов моноаминного типа, информация о составе и устойчивости их комплексов с ионами 3d-металлов могут быть использованы в процессах разработки аналитических методов для комплексонометрии, создания специфических сорбентов для разделения рацематов органических соединений, а также для создания высокоэффективных лекарственных средств.

Показано практическое применение синтезированных комплексонов в промышленности, медицине и сельском хозяйстве получением 13 патентов РФ на изобретения и полезные модели.

### **Значение результатов диссертации для науки и производства**

Полученный в диссертационной работе Бибериной Евгении Сергеевны тему «Комплексообразование некоторых 3D-металлов с L-, D-формами N-(карбоксиметил)аспарагиновой и L-N-(карбоксиметил)глутаминовой кислотами». теоретический и экспериментальный материал представляет значительный интерес для исследователей, выполняющих научные исследования в области физической, аналитической химии и электрохимии, при создании методик определения токсичных металлов в объектах окружающей среды.

Научные и прикладные результаты диссертации могут быть рекомендованы для использования в контрольно-аналитических лабораториях промышленных предприятий. Результаты исследований представляют несомненный интерес для специалистов научно-исследовательских организаций и высших учебных заведений и могут быть использованы в теоретических курсах и лабораторных практикумах при обучении бакалавров и магистрантов, а также специалистов, повышающих квалификацию в области физической химии.

Достоверность результатов обеспечивается использованием современных физико-химических методов анализа, выполненных на поверяемом оборудовании, воспроизводимостью экспериментальных данных в пределах заданной точности, согласованностью и общепринятыми научными положениями и известными литературными данными.

По результатам диссертационного исследования опубликовано 9 статей, из них 3 статьи в изданиях, индексируемых в системах цитирования Web of Science, Scopus и 6 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Получено 13 патентов. Результаты работы широко обсуждались на профильных конференциях Всероссийского и международного уровня.

Структура и объем диссертационной работы, выводы и рекомендации, опубликованные соискателем научные статьи, а также автореферат полностью отражают и подтверждают научные положения, рассматриваемые в данной

диссертации. Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям. Работа логично изложена и аккуратно оформлена.

По диссертационной работе имеется ряд замечаний:

1. В названии работы в выражение L-N-(карбоксиметил)глутаминовой кислотами», следовало бы записать L-формой N-(карбоксиметил)глутаминовой кислотами».

2. Автор пишет: “из рис. 4.4.3 видно, что для всех изомеров в области значений до скачка рН кривые нейтрализации в присутствии ионов 3d-металлов совпадают с кривыми нейтрализации свободных комплексонов. Такое совпадение указывает на отсутствие процессов комплексообразования, а несовпадение кривых титрования в области, где происходит возрастание рН, а комплексон существует в основном в виде свободного лиганда, указывает на образование комплексонатов металлов”. Однако кривые титрования комплексов расположены в более кислой области, а скачек титрования смещается к трем эквивалентам добавленного основания. По нашему мнению, комплексообразование начинается сразу, о чем говорит протекание процесса титрования в более кислой области, а смещение скачка титрования вправо, говорит о вытеснении протона из аминогруппы.

3. В таблице 5.2.3. неверно указан заряд лиганда, он равен -2.

4. Рисунки с дериватограммами и ИК- спектрами читаются плохо, а ряд подписей под рисунками вообще не читается.

5. Вытеснение протона из аминогруппы, по нашему мнению говорит о том, что комплекс имеет состав KLM, а не HLM.

### **Заключение**

Сделанные замечания носят частный характер и не отражаются на общей положительной оценке исследования. Диссертационная работа Бибериной Евгении Сергеевны на тему: «Комплексообразование некоторых 3d-металлов с L,D-формами N-(карбоксиметил)аспарагиновой и L-N-(карбоксиметил)глутаминовой кислотами», является законченной научно-квалификационной работой на актуальную тему. Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, содержит большой экспериментальный материал, имеющий научную новизну и практическую значимость.

По объему, актуальности, уровню научных и практических результатов представленная диссертационная работа «Комплексообразование некоторых 3d-металлов с L,D-формами N-(карбоксиметил)аспарагиновой и L-N-

(карбоксиметил)глутаминовой кислотами» соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Биберина Евгения Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Отзыв заслушан и обсужден на расширенном заседании кафедры стандартизации, метрологии и управления качеством в технологических комплексах Кубанского государственного технологического университета (протокол № 4 от 21.11.2018 г.).

Заведующий кафедрой СМ и УКТК

ФГБОУ ВО «КубГТУ»,

профессор, д-р техн. наук



И.Б. Красина

Профессор кафедры СМ и УКТК

ФГБОУ ВО «КубГТУ»,

профессор, д-р хим. наук



Н.К. Стрижов

Почтовый адрес:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный технологический университет»

350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2, ауд. А-240, КубГТУ

телефоны: (861) 255-84-01, 255-65-67

факс: (861) 259-65-92

эл.почта: [adm@kgtu.kuban.ru](mailto:adm@kgtu.kuban.ru)