

*На правах рукописи*



**Васильева Светлана Юрьевна**

**РАВНОВЕСНАЯ СОРБЦИЯ  $\alpha$  – ТОКОФЕРОЛА НА  
МОДИФИЦИРОВАННОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Воронеж – 2015

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель:

доктор химических наук,  
профессор  
**Котова Диана Липатьевна**

Официальные оппоненты:

**Ланин Сергей Николаевич**, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», кафедра физической химии, заведующий лабораторией адсорбции и хроматографии;

**Бельчинская Лариса Ивановна**, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Воронежская государственная лесотехническая академия», заведующая кафедрой химии

Ведущая организация: **ФГБОУ ВПО «Самарский государственный университет».**

Защита состоится 26 марта 2015 г. в 14<sup>00</sup> ч. на заседании диссертационного совета Д 212.038.08. по химическим наукам на базе Воронежского государственного университета по адресу: 394006, г. Воронеж, Университетская площадь, 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru>.

Автореферат разослан 27 января 2015 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Семенова Галина Владимировна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Физико-химические закономерности сорбции биологически активных веществ (БАВ) на неорганических сорбентах служат основой при разработке технологии выделения и концентрирования этих веществ, и их хроматографического разделения. Для развивающейся биотехнологии актуальным является целенаправленное получение модифицированных неорганических сорбентов для селективной сорбции белков [Хохлова Т.Д., Miyahara M.], аминокислот [Vinu A., Hossain K.Z.] и витаминов [Карпов С.И., Ставинская О.Н., Hartmann M.]. Имеющийся экспериментальный и теоретический материал по сорбции БАВ относится преимущественно к синтетическим неорганическим сорбентам. Среди природных нанопористых алюмосиликатов (цеолитов) особое место занимает клиноптилолит. Интерес к использованию клиноптилолита в качестве сорбента определяется его высокими сорбционными свойствами, микромезопористой структурой и доступностью пор для проникновения больших органических молекул к функциональным группам сорбента. Возможность модификации клиноптилолита без нарушения кристаллической структуры, позволяющая изменять гидрофильно-гидрофобные свойства, химическую природу реакционных центров и текстурные характеристики сорбента, расширяет область его применения для избирательного поглощения БАВ.

Среди физиологически активных природных веществ особое место занимают жирорастворимые витамины, к которым относится  $\alpha$  – токоферол (витамин Е), обладающий высокой антиоксидантной активностью. Перспективной на сегодняшний день задачей является получение химически модифицированного клиноптилолита и установление влияния природы растворителя и температуры на селективность сорбции жирорастворимых витаминов. Необходимо принимать во внимание, что природа функциональной группы модифицированного сорбента должна обеспечивать обратимую сорбцию витаминов. Контролируемое изменение структурных и физико-химических характеристик клиноптилолита возможно при его химической модификации кислотой и органосиланами. Обоснование преимуществ каждого из них и выбор оптимальных условий для селективной сорбции  $\alpha$  - токоферола, при сохранении его нативной структуры и биологической активности, является важной задачей, решение которой позволит использовать модифицированный клиноптилолит, применяемый как энтеросорбент, для выделения и концентрирования  $\alpha$ –токоферола из растительных продуктов и в качестве его носителя.

Работа выполнена в Воронежском государственном университете согласно тематическому плану НИР Научного совета по адсорбции и хроматографии РАН по темам: «Применение хроматографических процессов для очистки и получения биологически активных соединений» (2.15.11.4.X.70.); «Разработка теоретических представлений о равновесии, кинетике и динамике процессов в сорбционных системах» (2.15.6.1.X.64);

«Разработка способов анализа, разделения и концентрирования физиологически активных веществ (ФАВ) новыми полимерными и композитными наноматериалами» (951) и при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ и Германской службы академических обменов (DAAD) по программе «Михаил Ломоносов 2012/2013» (рег. номер: А/11/76881).

**Цель работы:** установление физико-химических закономерностей сорбции  $\alpha$ -токоферола на клиноптилолите модифицированном кислотой и органохлорсиланами и выявление факторов, определяющих селективность сорбции.

**Задачи работы:**

1. Получение модифицированного кислотой и органосиланами (триметилхлорсиланом и диметилдихлорсиланом) клиноптилолита, определение структурных и физико-химических характеристик.

2. Исследование равновесия сорбции  $\alpha$  – токоферола на кислотно-активированном и силилированном клиноптилолите.

3. Установление влияния структурных характеристик и природы сорбционных центров модифицированного сорбента, полярности растворителя и температуры на селективность сорбции  $\alpha$ -токоферола.

4. На основании полученных экспериментальных результатов разработана схема извлечения  $\alpha$ -токоферола из растительных масел.

**Научная новизна:**

Определены условия и проведена модификация кислотно-активированного клиноптилолита триметилхлорсиланом (ТМХС) и диметилдихлорсиланом (ДМДХС). Имобилизация метилсиланов протекает на изолированных силанольных группах кислотно-активированного сорбента с образованием связи  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  и отражается в изменении природы реакционных центров, уменьшении удельной поверхности, объема микро- и мезопор, увеличении гидрофобности сорбента.

Установлено, что равновесная сорбция  $\alpha$  – токоферола на модифицированном клиноптилолите включает стадии монослойного закрепления  $\alpha$  – токоферола на активных центрах и образования ассоциатов в мезопорах сорбента. Показано, что сорбция из разбавленных растворов с максимальной вероятностью описывается моделью Ленгмюра. Сорбционными центрами кислотно-активированного клиноптилолита являются изолированные силанольные группы, участвующие в образовании водородных связей с фенольным гидроксильным и кислородом хроманового кольца  $\alpha$ -токоферола. Формирование ассоциатов витамина Е обусловлено взаимодействиями между изопреноидными радикалами  $\alpha$  – токоферола.

Монослойное закрепление  $\alpha$  – токоферола на модифицированном метилсиланами клиноптилолите определяется дисперсионными взаимодействиями между алкильными группами модификатора и изопреноидным радикалом  $\alpha$  – токоферола. Меньшая селективность силилированного клиноптилолита к витамину обусловлена стерическими ограничениями.

Обнаружены значительные и противоположные по направлению изменения в зависимости селективности кислотно-активированного и силилированного клиноптилолита к  $\alpha$  – токоферолу от природы растворителя. Определено увеличение сродства кислотно-активированного клиноптилолита к  $\alpha$ -токоферолу при возрастании полярности растворителя (этанол > этилацетат > гексан) и изменении температуры от 333 до 283 К. Эффективность сорбции  $\alpha$  – токоферола на силилированном клиноптилолите при переходе к более полярному растворителю уменьшается. Дана оценка термодинамическим характеристикам монослойного закрепления витамина на кислотно-активированном сорбенте. Показано, что процесс формирования мономолекулярного слоя  $\alpha$  – токоферола в матрице сорбента экзотермичен ( $\Delta H = -20,7$  кДж/моль).

**Практическая значимость работы:** Представленные в работе теоретические и экспериментальные результаты могут быть использованы в технологии выделения и концентрирования БАВ из продуктов растительного происхождения с применением природных неорганических сорбентов. Разработан и предложен способ извлечения  $\alpha$ -токоферола из растительных масел, основанный на высокой селективности кислотно-активированного клиноптилолита к  $\alpha$  – токоферолу из этанольного раствора. Новизна способа подтверждена патентом РФ.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Поверхностная модификация кислотно-активированного клиноптилолита метилхлорсиланами, протекающая в результате замещения протона изолированной силанольной группы на метилсиланы, проявляется в изменении природы сорбционных центров, снижении удельной поверхности, пористости и увеличении гидрофобности сорбента.

2. Равновесная сорбция  $\alpha$ -токоферола на модифицированном клиноптилолите включает стадии монослойного закрепления сорбата на активных центрах и образования ассоциатов в мезопорах сорбента. Сорбционными центрами в кислотно-активированном клиноптилолите являются изолированные силанольные группы, участвующие в образовании водородной связи с фенольным гидроксильным группом и кислородом хроманового кольца  $\alpha$ -токоферола.

3. Модификация поверхности кислотно-активированного клиноптилолита органохлорсиланами приводит к изменению механизма взаимодействия, определяющего образование монослоя, и уменьшению селективности сорбента к  $\alpha$ -токоферолу, обусловленного стерическим фактором. Мономолекулярную сорбцию витамина Е на силилированном клиноптилолите определяют дисперсионные взаимодействия между алкильными группами модификатора и изопреноидным радикалом  $\alpha$ -токоферола.

4. Предложенный способ сорбционного извлечения  $\alpha$ -токоферола из растительных масел основан на высокой селективности кислотно-активированного клиноптилолита к  $\alpha$  – токоферолу из этанольного раствора при температуре 295 К.

**Личный вклад автора.** Автором получены, обработаны и проанализированы экспериментальные данные, совместно с научным руководителем сформулированы выводы и выносимые на защиту положения.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 17 работ, из них 7 статей в журналах, входящих в перечень ВАК, 1 патент на изобретение РФ и 9 тезисов докладов на международных и российских научных конференциях.

**Публикации и апробация работы.** Основные результаты доложены и обсуждены на Deutsche Zeolith-Tagung (Munchen, 2010; Nurnburg, 2011), 16th, 17th International Zeolite Conference (Sorrento, 2010; Moscow, 2013), International conference "Application of nature zeolites in medicine and cosmetology-ZEOMEDCOS" (Baku, Azerbaijan, 2010), VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием "Менделеев" (Санкт-Петербург, 2013), V Всероссийской конференции с международным участием "Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья" (Барнаул, 2012), XIX Международной научной конференции "Физико-химические основы ионообменных процессов – ИОНИТЫ - 2014" (Воронеж, 2014), XV International Scientific Conference "High-Tech in Chemical Engineering – 2014" (Москва, 2014).

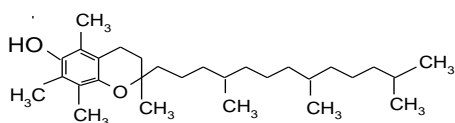
**Структура диссертации.** Работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы, включающего 164 библиографических наименований, изложена на 137 страницах, содержит 46 рисунков, 22 таблицы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, изложены новизна, практическая значимость результатов и основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** дана общая характеристика строению, структурным и физико-химическим свойствам клиноптилолита. Уделено внимание способам химической модификации неорганических сорбентов с целью изменения их сорбционных характеристик. Рассмотрены современные представления о закономерностях сорбции биологически активных веществ на синтетических и природных неорганических сорбентах. Проанализированы особенности сорбции жирорастворимых витаминов. На основании литературных данных сформулированы цель и задачи данной работы.

**Во второй главе** описаны объекты, методы и методики исследования.



Объектом исследования является жирорастворимый витамин E –  $\alpha$ -токоферол (рис.1). Количественное

содержание  $\alpha$ -токоферола в растворе определяли методом УФ – спектроскопии на спектрофотометре BioSpec –mini (Shimadzu, США) при  $\lambda_{\text{этанол}} = 294$  нм,  $\lambda_{\text{этилацетат}} = 307$  нм и  $\lambda_{\text{гексан}} = 312$  нм (ошибка 3%). В качестве сорбента выбран цеолитовый туф

Люльинского месторождения Приполярного Урала Югры, основным породообразующим минералом которого является клиноптилолит. Химическая формула клиноптилолита имеет вид  $(\text{Na}_3\text{K}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Экспериментальные данные указывают на отсутствие сорбции  $\alpha$ -токоферола на нативном клиноптилолите. Сорбцию  $\alpha$ -токоферола исследовали на клиноптилолите активированном 4,0 М соляной кислотой и силилированным триметилхлорсиланом и диметилдихлорсиланом. Описаны способы химической модификации выбранного сорбента.

Для характеристики структурных изменений использовали метод ИК спектроскопии. ИК спектры регистрировали на ИК спектрометре Bruker Equinox 55 с Фурье-преобразованием в режиме диффузного отражения (DRIFT) в диапазоне волновых чисел  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$  (ошибка 1-3%). Метод конкурентной адсорбции воды и толуола по процедуре Вейткампа применяли для исследования гидрофильно-гидрофобных свойств алюмосиликата (ошибка 3%). Анализ текстурных характеристик клиноптилолита проводили методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота на приборе Quadrasorb - SIMP (Quantochrom, USA) при 77 К в интервале относительного давления в диапазоне  $10^{-5}\text{--}0,99$  (ошибка 5 %). Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре ДРОН 4 – 07 (ошибка 5 %). Для изучения термостабильности и гидратационных характеристик сорбента использовали термоанализатор TGA/SDTA 851e (Mettler-Toledo GmbH, Germany) (ошибка 5 %). Равновесие сорбции исследовали в статических условиях методом переменных концентраций при заданной постоянной температуре.

**В третьей главе** представлены результаты исследования текстурных и физико-химических характеристик кислотно-активированного и модифицированного органохлорсиланами клиноптилолита.

В процессе кислотной обработки клиноптилолита 4,0 М HCl происходит замена внекаркасных катионов на ион водорода, удаление каркасного алюминия и вместе с ним сбалансированного катиона. На ИК спектре кислотно-активированного клиноптилолита увеличение мольного отношения Si/Al от 3,9 до 10,5 проявляется в уменьшении интенсивности и смещении максимумов, характеризующих Si-O-Al связи в высокочастотную область спектра ( $782\text{--}790$ ,  $1101\text{--}1138$ ,  $1041\text{--}1080\text{ см}^{-1}$ ). Отмечается появление полос поглощения, указывающих на образование изолированных ( $3754\text{ см}^{-1}$ ) и связанных между собой водородными связями ( $930$  и  $3445\text{ см}^{-1}$ ) Si-OH -групп.

Для силилированного клиноптилолита наблюдается появление полосы поглощения при  $2960\text{ см}^{-1}$ , отвечающей C – H связи в структуре метилхлорсиланов. Полосы поглощения при  $1220$  и  $1454\text{ см}^{-1}$  характеризуют колебания связи Si-CH<sub>3</sub>. Меньшая интенсивность поглощения при  $3754\text{ см}^{-1}$  и уширение максимума при  $1080\text{ см}^{-1}$ , указывают на образование Si-O-Si связи в результате замещения протона изолированной силанольной группы на метилсиланы (рис.2). Снижение интенсивности полосы поглощения в области  $3550\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  обусловлено изменением как числа свободных

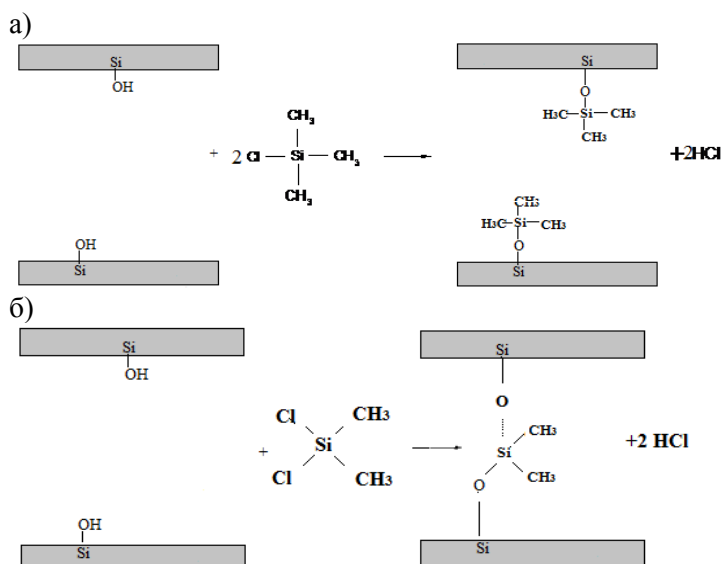


Рис. 2 Схема взаимодействия кислотно-активированного клиноптилолита с:

а) триметилхлорсиланом, б) диметилдихлорсиланом

химической модификации структура клиноптилолита не была повреждена.

Для кислотно-активированного клиноптилолита, в отличие от нативного, характерна изотерма с более широкой петлей гистерезиса, не закрывающейся при низких относительных давлениях. Наблюдаемый рост величины адсорбции азота в области низких значений  $p/p_0$ , очевидно, связан со значительным увеличением объема микропор в результате декатионирования и деалюминирования. Кислотная обработка сорбента приводит к увеличению его удельной поверхности в 12 раз, объема микропор более, чем в 16 раз, мезопор в 2 раза (табл. 1). Определено, что в нативном сорбенте преобладают мезопоры размером 3,5 нм. Для кислотно-активированного сорбента максимум смещен в сторону мезопор большего размера (рис.4).

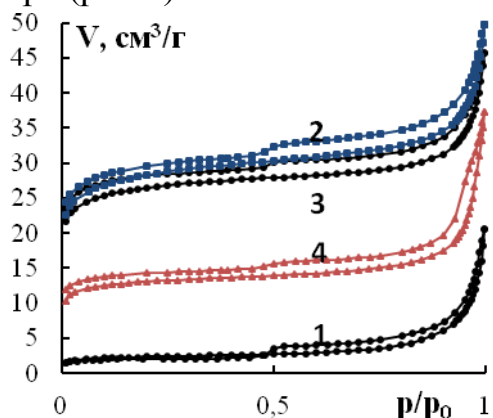


Рис. 3 Изотермы низкотемпературной (77К) адсорбции/десорбции азота для клиноптилолита: 1 – нативного, 2 -кислотно-активированного, силилированного: 3-ТМХС и 4 – ДМДХС

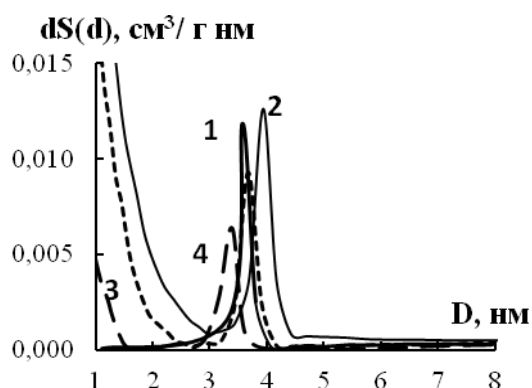


Рис. 4 Кривые распределения пор по размерам для клиноптилолита:

1 –нативного, 2- кислотно-активированного, силилированного: 3 - ТМХС и 4 – ДМДХС

Ковалентное закрепление метилсиланов на кислотно-активированном сорбенте отражается в меньшей величине адсорбции азота, снижении

силанольных групп на поверхности сорбента, так и количества адсорбированной воды.

Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота дана оценка изменению текстурных характеристик при модификации клиноптилолита. Изотермы адсорбции/десорбции азота (рис.3) в соответствии с ИЮПАК относятся к IV типу. Сходный тип полученных изотерм указывает, что в результате



удельной поверхности, объема микро- и мезопор (табл.1) и отмечается на кривой распределения пор в уменьшении количества и размера мезопор (рис. 4). В случае клиноптилолита модифицированного ДМДХС изменения текстурных характеристик выражены в большей степени.

Таблица 1

Параметры пористой структуры клиноптилолита, определенные методом адсорбции/десорбции азота

Клиноптилолит	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г		Объем пор, см <sup>3</sup> /г		
	S <sub>общ</sub> (БЭТ)	S <sub>мезо</sub> (БДХ)	V <sub>total</sub> (ВЕТ)	V <sub>meso</sub> (ВЖН)	V <sub>micro</sub> (t-plot)
Нативный	7,9	7,5	0,015	0,027	0,002
Активированный 4,0 М НСl	92,3	56,9	0,077	0,049	0,030
Модифицированный ТМХС	86,2	48,2	0,071	0,043	0,031
Модифицированный ДМДХС	42,4	25,3	0,057	0,041	0,015

Об увеличении гидрофобных свойств модифицированного клиноптилолита свидетельствуют результаты метода конкурентной адсорбции воды и толуола (рис.5). Отмечается изменение вида выходных кривых и снижение сорбционной способности по отношению к молекулам воды. Для кислотно - активированного клиноптилолита индекс гидрофобности увеличивается от 2,9 до 4,7. Силилирование поверхности кислотно-активированного сорбента ТМХС и ДМДХС приводит к увеличению индекса гидрофобности соответственно до 5,7 и 5,3. Согласно данным термогравиметрии, закрытие реакционных силанольных групп кислотно-активированного сорбента алкильными группами метилсиланов отражается в увеличении скорости дегидратации и меньшей гидратационной способности сорбента.

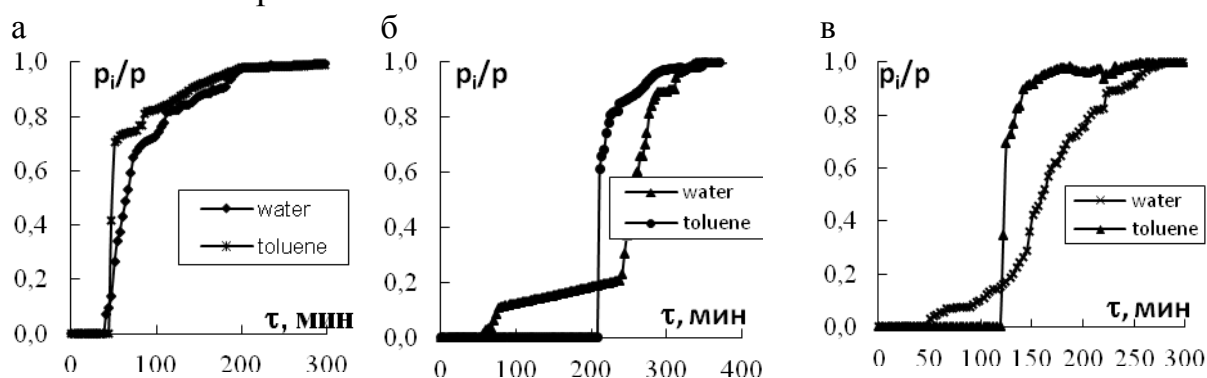


Рис. 5 Выходные кривые конкурентной адсорбции толуола и воды на клиноптилолите:

а – кислотно-активированном; силилированном; б - триметилхлорсиланом;

в – диметилдихлорсиланом

В четвертой главе изложены результаты исследования закономерности сорбции  $\alpha$  – токоферола на кислотно - активированном и силилированном клиноптилолите. Выявлено влияние полярности растворителя, температуры, природы реакционных центров и их доступности на равновесные сорбционные характеристики  $\alpha$ –токоферола на модифицированном клиноптилолите. Описан механизм взаимодействия  $\alpha$  – токоферола с матрицей клиноптилолита.

Изотермы сорбции  $\alpha$ –токоферола на модифицированном сорбенте из растворителей, обладающих различной полярностью (этанол > этилацетат > гексан) имеют одинаковый вид и по классификации Джайлса соответствуют S-форме, а по номенклатуре ИЮПАК относятся к IV типу (рис. 6-8).

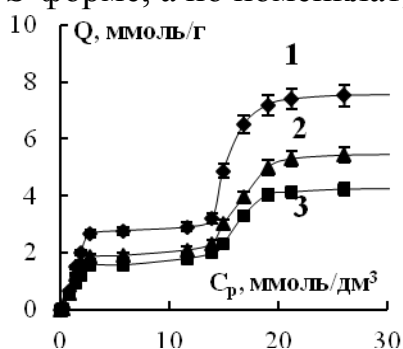


Рис. 6 Изотерма сорбции  $\alpha$  - токоферола на кислотно-активированном сорбенте из: 1 - этанола, 2 - этилацетата, 3 – гексана

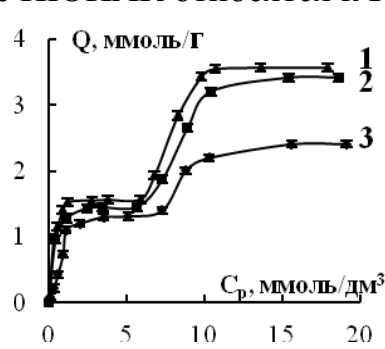


Рис. 7 Изотерма сорбции  $\alpha$  - токоферола на модифицированном ТМХС сорбенте из: 1- гексана, 2 - этилацетата, 3 – этанола

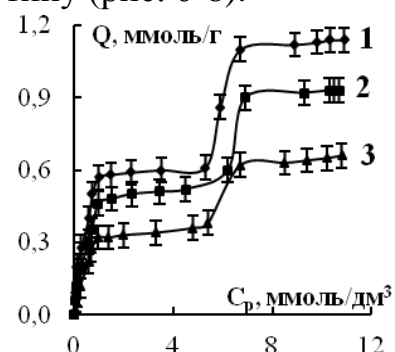


Рис. 8 Изотерма сорбции  $\alpha$  - токоферола на модифицированном ДМДХС сорбенте из: 1- гексана, 2 - этилацетата, 3 – этанола

Линейная зависимость величины сорбции и образование плато на изотерме в области низких концентраций раствора позволяют предположить монослойное закрепление  $\alpha$  – токоферола. Для количественного описания равновесия сорбции в интервале концентраций, отвечающих образованию монослоя  $\alpha$ -токоферола, использовали уравнения теорий сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха и Редлиха – Петерсона. Значения коэффициента корреляции ( $R^2=0,99$ ) при линейризации изотермы  $\alpha$ -токоферола и константы ( $\beta$ ) в уравнении Редлиха - Петерсона близкие к 1 показывают, что сорбция  $\alpha$ -токоферола на модифицированном кислотой и органосиланами клиноптилолите с максимальной вероятностью описывается уравнением Ленгмюра.

На ИК спектре клиноптилолита сорбция  $\alpha$ –токоферола отражается в появлении полос поглощения в области  $3000-2800\text{ см}^{-1}$  и при  $1420\text{ см}^{-1}$ , характеризующих валентные и деформационные колебания  $\text{C}-\text{CH}_3$  и  $\text{C}-\text{CH}_2$  – групп. Колебания связи  $-\text{C}=\text{C}-$  ароматического кольца  $\alpha$ -токоферола проявляются при  $1540\text{ см}^{-1}$ . На участие изолированной  $\text{Si}-\text{OH}$  – группы кислотного-активированного клиноптилолита в образовании водородной связи с фенольным гидроксилем и кислородом хроманового кольца указывает уменьшение интенсивности максимума при  $3754\text{ см}^{-1}$  (рис.9). Для  $\alpha$ -токоферола это отмечается в смещении частот колебаний  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  связи в

ароматическом кольце в низкочастотную область спектра ( $1220 \rightarrow 1120 \text{ см}^{-1}$ ), уширении максимума поглощения при  $3445 \text{ см}^{-1}$  и уменьшении интенсивности полосы поглощения при  $3620 \text{ см}^{-1}$ , отвечающих фенольной группе витамина.

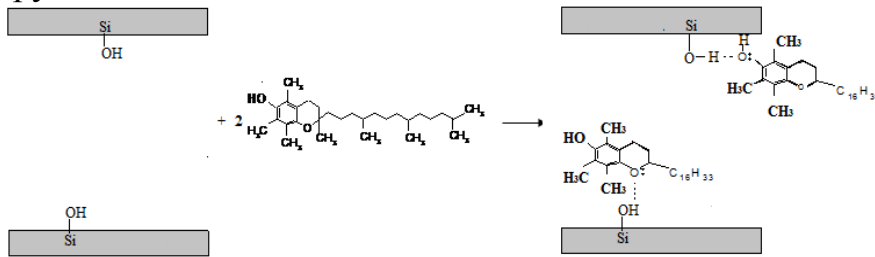


Рис.9 Схема механизма монослойного закрепления  $\alpha$ -токоферола на кислотно-активированном клиноптилолите

Уменьшение количества изолированных силанольных групп в результате их участия в реакции с метилсиланами, а также стерические ограничения изменяют характер межмолекулярного взаимодействия  $\alpha$ -токоферола с матрицей сорбента.

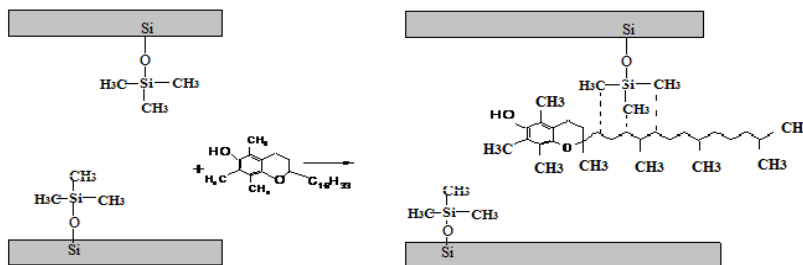


Рис.10 Схема механизма монослойного закрепления  $\alpha$ -токоферола на модифицированном триметилхлорсиланом клиноптилолите

Монослойное закрепление витамина Е на силилированной поверхности определяют дисперсионные взаимодействия привитых алкильных групп с изопреноидным радикалом  $\alpha$ -токоферола (рис.10). На ИК спектре наблюдается смещение полос поглощения, отвечающих валентным и деформационным колебаниям Si-C связи, в низкочастотную область спектра ( $1454 \rightarrow 1445 \text{ см}^{-1}$  и  $1220 \rightarrow 1210 \text{ см}^{-1}$ ).

Формирование мономолекулярного слоя  $\alpha$ -токоферола на модифицированном клиноптилолите приводит к образованию новых сорбционных центров. Возрастание сорбционного параметра с ростом концентрации раствора  $\alpha$ -токоферола (рис. 6-8) обусловлено образованием ассоциатов<sup>1</sup> в результате взаимодействия между изопреноидными радикалами<sup>1</sup> молекул сорбата (рис.11), что определяет полимолекулярный характер сорбции и обеспечивает насыщение сорбента витамином Е. На ИК спектре это проявляется в смещении частот валентных колебаний связей C-H - групп в молекуле  $\alpha$ -токоферола в низкочастотную область спектра ( $2970 \rightarrow 2930 \text{ см}^{-1}$ ,  $2920 \rightarrow 2860 \text{ см}^{-1}$ ).

Ковалентно иммобилизованные ТМХС и ДМДХС на матрице кислотно-активированного сорбента уменьшают поровое пространство, экранируют оставшиеся свободными изолированные силанольные группы и изменяют природу реакционных центров, что отражается в снижении равновесных характеристик сорбции.

<sup>1</sup> Sow M. Spectroscopic and photophysical properties of some biological antioxidants: structural and solvent effects. / M. Sow, G. Durocher // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. -1990.-Vol.54.-k.3.-P.349-365.

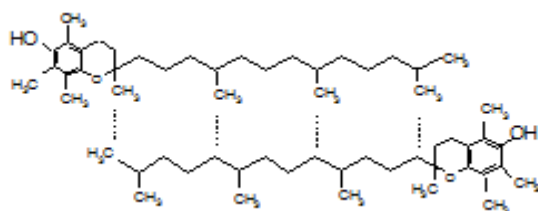


Рис.11 Схема образования ассоциатов  $\alpha$ -токоферола

Влияние стерического фактора на сорбционную емкость проявляется с ростом концентрации  $\alpha$ -токоферола. Следует отметить, что предельная емкость монослоя и максимальная сорбционная емкость для силилированного клиноптилолита достигаются при сорбции  $\alpha$ -токоферола из раствора меньшей концентрации (рис 7, 8). Сорбция  $\alpha$ -токоферола на модифицированном клиноптилолите приводит к уменьшению удельной поверхности и объема мезопор, что позволяет предположить о распределении ассоциатов  $\alpha$ -токоферола в мезопористых участках сорбента.

Изменение полярности растворителя находит отражение в величине коэффициента сорбционного равновесия (табл.2) и коэффициента распределения (рис.12).

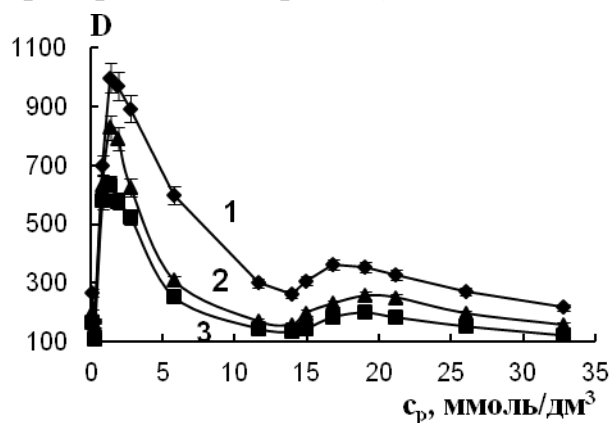


Рис.12 Зависимость коэффициента распределения  $\alpha$ -токоферола для кислотно-активированного клиноптилолита от равновесной концентрации в растворе: 1 – этанол, 2 - этилацетат, 3 – гексан

Значение сорбционного параметра в 1,3 раза превышает величину сорбции его из этилацетата и в 1,6 раз из гексана. Молекулы этилацетата и гексана, присутствуя в значительном избытке и ориентируясь в сольватной оболочке витамина, оказывают экранирующее действие по отношению к силанольным группам кислотно-активированного клиноптилолита. Для растворов  $\alpha$ -токоферола в этилацетате и гексане в большей степени выражены сольвофобные взаимодействия.

Важным результатом является установление большей селективности к  $\alpha$ -токоферолу кислотно-активированного клиноптилолита при сорбции из этанольного раствора, так как для медицинского и пищевого применения в качестве растворителя рекомендованы вода и этиловый спирт.

Монослойное закрепление  $\alpha$ -токоферола на сорбционных центрах отражается в отчетливом максимуме на кривой зависимости коэффициента распределения от равновесной концентрации. Снижение величины коэффициента распределения с ростом концентрации раствора  $\alpha$ -токоферола обусловлено образованием ассоциатов, приводящим к стерическим ограничениям. Определено, что при сорбции  $\alpha$ -токоферола на кислотно-активированном клиноптилолите из этанольного раствора максимальное

Таблица 2

Равновесные характеристики сорбции  $\alpha$  – токоферола на кислотно-активированном клиноптилолите из различных растворителей

Растворитель	$Q_{\text{моно}}$ , ммоль/г (г/г)	$K'$	$Q_{\text{max}}$ , ммоль/г (г/г)	$-\Delta G^0$ , кДж/моль
Этанол	3,32 (1,43)	830	7,55 (3,25)	16,1
Этилацетат	2,30 (0,99)	200	5,92 (2,55)	12,7
Гексан	1,95 (0,84)	110	4,76 (2,05)	11,5

Влияние природы растворителя на равновесные характеристики сорбции  $\alpha$ –токоферола на силилированном клиноптилолите проявляется в меньшей степени (табл 3). Применение этанола в качестве растворителя приводит к уменьшению сорбционной емкости. Более эффективная сорбция  $\alpha$ –токоферола наблюдается из менее полярного растворителя гексана.

Таблица 3

Параметры сорбции  $\alpha$  – токоферола на метилированном клиноптилолите из различных растворителей

Клиноптилолит	Растворитель	$Q_{\text{моно}}$ , ммоль/г, (г/г)	$Q_{\text{max}}$ , ммоль/г, (г/г)
Модифицированный ТМХС	Гексан	1,55 (0,668)	3,57 (1,538)
	Этилацетат	1,44 (0,620)	3,41 (1,469)
	Этанол	1,30 (0,560)	2,41 (1,038)
Модифицированный ДМДХС	Гексан	0,59 (0,254)	1,14 (0,491)
	Этилацетат	0,46 (0,198)	0,93 (0,401)
	Этанол	0,35 (0,138)	0,66 (0,284)

Влияние температуры нашло отражение в величине равновесных характеристик сорбции и константе сорбционного равновесия (рис.13, табл.4). При изменении температуры от 305 до 295 К отмечается увеличение количества витамина, участвующего в образовании монослоя, в 4,6 раза. По экспериментальным значениям коэффициента сорбционного равновесия оценивали термодинамические функции монослойной сорбции. Несмотря на то, что экспериментальный коэффициент сорбционного равновесия имеет размерность, формальная его подстановка в термодинамическое соотношение означает, что равновесные концентрации нормированы относительно стандартных концентраций, равных 1 моль/дм<sup>3</sup>. Так как сорбция  $\alpha$  – токоферола протекает из

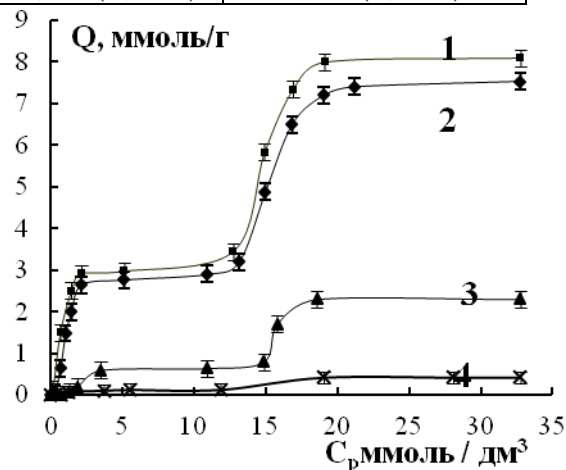


Рис. 13 Изотермы сорбции  $\alpha$  – токоферола на кислотно-активированном клиноптилолите при температурах: 1- 283 К, 2 – 295 К, 3 – 305 К, 4 – 333 К

разбавленных растворов, и коэффициент сорбционного равновесия не изменяется при варьировании концентрации внешнего раствора, то неидеальностью фаз можно пренебречь, и в термодинамическом уравнении оказывается константа сорбционного равновесия ( $K'$ ).

Равновесные характеристики сорбции  $\alpha$ -токоферола на кислотном-активированном сорбенте из этанольного раствора

<b>T, K</b>	<b>283</b>	<b>295</b>	<b>305</b>	<b>333</b>
<b><math>K'</math></b>	127 5	830	650	340
<b><math>Q_{\text{моно}}</math>, ммоль/г</b>	3,57	3,32	0,71	0,12
<b><math>Q_{\text{макс}}</math>, ммоль/г</b>	8,10	7,55	2,40	0,43
<b><math>-ΔG^0</math>, кДж/моль</b>	16,8	16,5	16,4	16,1

Изменение энтальпии мономолекулярной сорбции витамина в интервале температур 283 – 333 К составляет -20,7 кДж/моль, что позволяет рассматривать процесс как специфическую обратимую адсорбцию, для которой величина энтальпии меньше 100 кДж/моль.

Энтропийная составляющая находится в области отрицательных значений:  $TΔS_{283} = - 3,9$  кДж/(моль),  $TΔS_{333} = - 4,6$  кДж/(моль).

В пятой главе на основе выбранных оптимальных условий, обеспечивающих большую селективность клиноптилолита к  $\alpha$  – токоферолу, показана возможность концентрирования и выделения витамина Е из растительных масел.

Методом экстракции после щелочного гидролиза (ГОСТ 30417-96) получали неомыляемую часть растительного масла, содержащую  $\alpha$  – токоферол, которую растворяли в этаноле, учитывая, чтобы значение концентрации полученного раствора отвечало линейному участку на изотерме сорбции витамина из модельного раствора (рис. 6, табл 5).

Сорбцию  $\alpha$ -токоферола из этанольного раствора неомыляемой части растительных масел проводили в статических условиях на кислотном-активированном клиноптилолите в течение восьми часов при температуре 295 К. Количество закрепленного  $\alpha$ -токоферола на сорбенте, значения степени использования сорбционной емкости и коэффициента распределения приведены в табл. 5. Извлечение  $\alpha$ -токоферола с клиноптилолита осуществляли этиловым спиртом при температуре 323 К.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения кислотного-активированного клиноптилолита в качестве матрицы для закрепления  $\alpha$ -токоферола, а также для его извлечения и концентрирования из продуктов растительного происхождения.

Таблица 5

Результаты сорбционного извлечения  $\alpha$ -токоферола из растительных масел

Марка масла	подсолн. масло «Слобода»	подсолн. масло «Золотая семечка»	олив. масло марки virgin extra «Премиум»
Содержание $\alpha$ – токоферола в исследуемом растворе, $Q$ , мг/дм <sup>3</sup> (ммоль/дм <sup>3</sup> )	96,0 (0,22)	80,1 (0,19)	50,8 (0,12)
Количество $\alpha$ – токоферола, закрепленного на сорбенте, мг/г	14,4	14,1	13,9
Степень использования сорбционной емкости, $\beta$ , %	68,4	82,0	86,5
Коэффициент распределения	480	533	550
Концентрация $\alpha$ – токоферола, в этанольном растворе при резкстракции (T=323 K), мг/дм <sup>3</sup>	71,2	58,8	52,0

## ВЫВОДЫ

1. Определены условия и проведена модификация кислотно-активированного клиноптилолита органохлорсилананами (триметилхлорсиланом и диметилдихлорсиланом). Модифицирование кислотно-активированного клиноптилолита протекает в результате ковалентного закрепления метилсиланов на изолированных силанольных группах сорбента с образованием связи  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ . Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота определено, что силилирование поверхности клиноптилолита проявляется в уменьшении количества адсорбированного азота, снижении удельной поверхности, объема микро- и мезопор. Максимум на кривой распределения мезопор по размерам смещается от 3,9 нм до 3,7 и 3,3 нм соответственно для сорбента, модифицированного ТМХС и ДМДХС. Определено, что прививка ТМХС и ДМДХС на матрицу кислотно-активированного клиноптилолита приводит к увеличению индекса гидрофобности от 4,7 до 5,7 и 5,3, соответственно.

2. Равновесная сорбция  $\alpha$ -токоферола на модифицированном клиноптилолите характеризуется образованием монослоя и формированием ассоциатов  $\alpha$ -токоферола. Показано, что сорбция витамина Е из разбавленных растворов с максимальной вероятностью описывается моделью Ленгмюра. Сорбционными центрами для кислотно-активированного клиноптилолита являются изолированные Si-OH группы, участвующие в образовании водородной связи с фенольным гидроксилем и атомом кислорода хроманового кольца  $\alpha$ -токоферола. Полимолекулярный характер сорбции определяет образование ассоциатов  $\alpha$ -токоферола в мезопористых участках сорбента в результате взаимодействия изопреноидных радикалов.

3. Метилирование поверхности и стерические ограничения для модифицированного ТМХС и ДМДХС клиноптилолита отражаются в изменении механизма монослойного закрепления  $\alpha$ -токоферола и уменьшении равновесных характеристик сорбции. Мономолекулярная сорбция  $\alpha$ -токоферола на силилированном клиноптилолите осуществляется в результате дисперсионных взаимодействий между метильными группами иммобилизованного модификатора на матрице сорбента и изопреноидным радикалом сорбата.

4. Определено влияние природы растворителя и температуры на равновесные характеристики сорбции  $\alpha$ -токоферола. Выявлено, что селективность кислотно-активированного клиноптилолита к  $\alpha$ -токоферолу изменяется в ряду этанол>этилацетат>гексан. Сорбция из этанольного раствора приводит к росту предельной емкости монослоя, максимального сорбционного параметра и величины коэффициента распределения. Силилированный клиноптилолит обладает большим сродством к  $\alpha$ -токоферолу при сорбции из гексана.

5. Установлено увеличение селективности кислотно-активированного клиноптилолита к  $\alpha$ -токоферолу при изменении температуры от 333 до 283 К. Определены термодинамические характеристики монослойного закрепления витамина на кислотно-активированном клиноптилолите из этанольного раствора. Показано, что процесс формирования мономолекулярного слоя  $\alpha$ -токоферола в матрице сорбента экзотермичен ( $-\Delta H = 20,7$  кДж/моль).

6. На основе комплексного исследования влияния различных факторов на селективное взаимодействие химически модифицированного клиноптилолита и  $\alpha$ -токоферола установлено большее сродство кислотно-активированного клиноптилолита к витамину Е при сорбции из этанольного раствора и изменении температуры от 305 до 295 К. Предложен способ селективного выделения и концентрирования  $\alpha$ -токоферола из растительных масел.

**Основное содержание диссертации отражено в следующих работах:**

1. Котова Д. Л. Влияние температуры на адсорбцию  $\alpha$  – токоферола из этанольного раствора на кислотно-активированном клиноптилолитовом туфе / Д. Л. Котова, С. Ю. Васильева, Т. А. Крысанова // Журнал физической химии. – 2014. – Т.88, №8. – С. 1223–1227.
2. Изменение текстурных и физико – химических характеристик нанопористого клиноптилолита при кислотной модификации / Д. Л. Котова, С. Ю. Васильева, Т. А. Крысанова, Ф. Ресснер, Е. В. Бородина, До Тхи Лонг // Российские нанотехнологии. – 2014. – Т.9, №9–10. – С. 25–29.
3. Твердофазная экстракция  $\alpha$ -токоферола из растительных масел / С. Ю. Васильева, Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, В. А. Крысанов // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56, вып. 6. – С. 79–83.



4. Изотерма адсорбции  $\alpha$  – токоферола на кислотно-активированном клиноптилолитовом туфе / Д. Л. Котова, С. Ю. Васильева, Т. А. Крысанова, А. В. Зенищева // Коллоидный журнал. – 2013. – Т. 75, №1. – С 90–93.
5. Адсорбция  $\alpha$  – токоферола из этанольного раствора на кислотноактивированном клиноптилолитовом туфе / Д. Л. Котова, С. Ю. Васильева, Т. А. Крысанова, А. В. Зенищева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12, вып. 6. – С 901–908.
6. Кислотная активация клиноптилолитового туфа месторождения Приполярного Урала Югры / Д. Л. Котова, До Тхи Лонг, Т. А. Крысанова, М. С. Болотова, С. Ю. Васильева // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2012. – Т.55, вып. 4. – С. 100–104.
7. Способ концентрирования альфа–токоферола из растительных масел: пат. на изобретение № 24851111 Рос. Федерация : МПК С07 311/72; А61К 31/355 / С. Ю. Васильева, Д. Л. Котова, А. В. Зенищева, В. Ф. Селеменев, Т. А. Крысанова ; ФГБОУ ВПО ВГУ. – № 2012112501/04, заявл. 30.03.2012; опубл.20.06.2013 Бюл. № 17.
8. Кинетика сорбции  $\alpha$ –токоферола на клиноптилолитовом туфе / С. Ю. Васильева, Е. В. Бородина, Д. Л. Котова, Т.А. Крысанова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, вып. 3. – С. 348–353.
9. Vasilyeva S. Y. Determination of Sorption Parameters of Vitamin E on the Natural Zeolite / S. Y. Vasilyeva, E. V. Borodina, D. L. Kotova // Deutsche Zeolith-Tagung: 5, März 2010, Ludwig-Maximilians-Universität München : book of abstr. – München (Germany), 2010. – P. 91–92.
10. Vasilyeva S. Y. Kinetics Sorption of  $\alpha$ -Tocopherol on the Clinoptilolite Tuff / S. Y. Vasilyeva, E. V. Borodina, D. L. Kotova // IZC-IMMS 2010 : 16th Intern. Zeolite Conf. joint with the 7th Intern. Mesostructured Materials Symp., Sorrento, July 4–9, 2010 : abstr. – Napoli (Italy), 2010. – P. 340.
11. Mechanism Fixing Vitamine E on Clinoptilolite Tuff / S. Y. Vasilyeva, E. V. Borodina, D. L. Kotova, V.F. Selemenев // Application of Natural Zeolites in Medicine and Cosmetology-Zeomedcos : proceed., 27–29 Sept. 2010, Baku, Azerbaijan. – Baku ; London, 2010. – С. 86–92.
12. Vasilyeva S. Y. Equilibrium Sorption Characteristics of  $\alpha$ -tocopherol in Alcoholic Solution to Modifed Clinoptilolite Tuff / S. Y. Vasilyeva, E. V. Borodina, D. L. Kotova // Deutsche Zeolith-Tagung : 02.–04. Marz 2011 Friedrich-Alexander-Universitat Erlangen- Nurnberg : book of abstr. – Nurnberg (Germany), 2011. – P. 219–220.
13. Выделение альфа–токоферола из растительного масла / С.Ю. Васильева, Д. Л. Котова, А. В. Зенищева, Т. А. Крысанова // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы V Всерос. конф. с междунар. участием. – Барнаул, 2012. – С. 208–209.
14. Зенищева А. В. Закономерности адсорбции альфа–токоферола из этанольного раствора на кислотно-активированном

- клиноптилолитовом туфе при различных температурах / А. В. Зенищева, С. Ю. Васильева, Д. Л. Котова // Менделеев–2013: VII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам: тез. докл. – Санкт-Петербург, 2013. – Секция 5: Физическая химия. – С. 140–142.
15. Vasilyeva S. Y. The Choice of Optimal Conditions for Fixing  $\alpha$ -tokopherol on Acid Activated Clinoptilolite Tuff / S. Y. Vasilyeva, D. L. Kotova, T. A. Krysanova // Zeolites and Ordered Porous Materials: Bridging the Gap Between Nanoscience and Technology: 17th International Zeolite Conference: book of abstracts. – Moskva, 2013. – P. 164.
16. Physic–Chemical Characteristics of Clinoptilolite Tuff Modified Methylsilans / S.Y. Vasilyeva, D. L. Kotova, T. A. Krysanova, A. S. Chromova, B. N. Beketov // High-Tech in Chemical Engineering – 2014 : XV International Scientific Conference: abstracts. – Moscow, 2014. – P. 233–234.
17. Васильева С. Ю. Сорбционное извлечение  $\alpha$  – токоферола кислотнo-активированным клиноптилолитовым туфом / С. Ю. Васильева, Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова // ИОНИТЫ–2014 Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов. – Воронеж, 2014. – С. 46-49.