

## ОТЗЫВ

Официального оппонента Бельчинской Л.И. на диссертацию Васильевой Светланы Юрьевны «Равновесная сорбция  $\alpha$ -токоферола на модифицированном клиноптилолите», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

### Актуальность темы диссертации

Природный цеолит клиноптилолит обладает жесткой каркасной структурой и пористым внутренним строением, которому присуща сквозная микропористость, создающая молекулярно-ситовый механизм сорбции. Изучение физико-химических закономерностей сорбции биологически активных веществ (БАВ) на дешевом, экологически чистом, широко распространенном в природе сорбенте и его модифицирование с целью выделения, концентрирования и разделения БАВ являются актуальной и перспективной задачей, решение которой способствует развитию научных представлений физической химии и расширяет область применения методов физической химии для ряда других наук и отраслей промышленности.

К жирорастворимым витаминам относится  $\alpha$ -токоферол (витамин E), обладающий высокой антиоксидантной активностью. Данная работа посвящена актуальному направлению создания научных основ для разработки способа выделения и концентрирования витамина E из растительных масел. Актуальность этого направления подтверждается проявленным интересом к этой теме научного совета по адсорбции и хроматографии РАН, Министерством образования и науки РФ и Германской службы академических обменов по программе «Михаил Ломоносов», которые финансово поддержали проводимые исследования.

### Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Диссертация соответствует области исследования, представленным в паспорте специальности 02.00.04 – физическая химия: «определение характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей на границе раздела фаз и формирование активных центров на таких поверхностях».

Научная новизна диссертации Извлечение  $\alpha$ -токоферола природным клиноптилолитом неэффективно, поэтому основной задачей диссертации явилось определение способа повышения сорбционной активности

природного сорбента. С этой целью использовались две модификации: первая кислотная (4М раствором соляной кислоты) и вторая силанами (триметилхлорсиланом – ТМХС и диметилдихлорсиланом – ДМДХС). Установлен механизм взаимодействия каркаса клиноптилолита с метилсиланами и определены последствия этого процесса: изменение природы адсорбционных центров, уменьшение удельной поверхности, объема микро- и мезопор, возрастание гидрофобности сорбента.

Новым является научное обоснование стадий равновесной сорбции  $\alpha$ -токоферола на модифицированном сорбенте: монослойная сорбция и последующее образование ассоциатов в мезопорах. Установлены активные сорбционные центры клиноптилолита в результате кислотного активирования (силанольные группы) и при модифицировании метилсиланами (алкильные группы иммобилизированных модификаторов). В результате кислотного активирования определено участие силанольных групп в образовании водородных связей с фенольным гидроксильным и кислородом хроманового кольца  $\alpha$ -токоферола. При метилсилановом модифицировании происходит дисперсионное взаимодействие между алкильными группами модификатора и изопреноидным радикалом  $\alpha$ -токоферола.

Определено неоднозначное влияние природы растворителя  $\alpha$ -токоферола на селективность сорбционных процессов: при возрастании полярности растворителя сорбция сорбата на активированном кислотой клиноптилолите усиливается, а на силилированном сорбенте уменьшается. Влияние температуры подтверждает классические представления о затруднении сорбционных процессов с ростом температуры в связи с экзотермичным характером этого процесса.

#### **Практическая значимость диссертации заключается:**

– в теоретическом и экспериментальном обосновании возможности использования модифицированных форм природного алюмосиликатного сорбента клиноптилолита в технологических процессах выделения и концентрирования БАВ;

– в разработке способа извлечения  $\alpha$ -токоферола из растительных масел, отличающегося проведением этапа предварительного активирования природного клиноптилолита в кислоте с последующим выделением при определенной температуре  $\alpha$ -токоферола из этанольного раствора при определенной температуре. Новизна способа подтверждена патентом РФ.

**Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации** подтверждается глубокой проработанностью диссертантом современных Российских и зарубежных научных представлений по цели и задачам данного исследования ; применением большого количества современных методов исследований с использованием чувствительных современных приборов, статистической обработки полученных экспериментальных результатов.

#### **Анализ содержания диссертационной работы.**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, библиографического списка. Работа изложена на 137 страницах, содержит 46 рисунков, 22 таблицы. Библиографический список включает 164 наименования.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, раскрыта новизна, показана практическая значимость результатов исследований, представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведены строение и физико-химические свойства клиноптилолита. Для изучения структуры и состава клиноптилолита использован метод ИК спектроскопии. Показаны способы химической модификации клиноптилолита. Представлены возможные схемы кислотного активирования в сравнении с известными из литературных источников.

Рассмотрены современные теории сорбции БАВ на неорганических сорбентах при кислотной и химической активации и факторы, влияющие на этот процесс, а также необходимость определения факторов для избирательности сорбции жирорастворимых витаминов, т.к. в литературных источниках поверхностно рассматривается влияние природы активных центров модифицированного сорбента, температуры и полярности растворителя на равновесные характеристики сорбции  $\alpha$ -токоферола

#### **Замечания по первой главе**

1. Диссертантом четко определено преимущество структурных особенностей на процесс сорбции алюмосиликатов, однако не показана схема структуры клиноптилолита, приводится только ее описание.

2. Клиноптилолит по классификации IUPAC относится к микропористым сорбентам, а не к мезопористым.

3. Не приведены размеры пор (даны только объемные характеристики), что затрудняет анализ эффективности сорбционных процессов.

4. Термин «химическая формула» клиноптилолита целесообразно заменить на общепринятый термин «кристаллохимическая формула», а термин «параметр Si/Al» на общепринятый термин «силикатный модуль».

5. К транспортным порам относится только макропоры, мезопоры не являются транспортными.

Во второй главе приводятся объекты, методы и методики исследований. Объектами исследования диссертанта явились один сорбент (природный клиноптилолит) и один сорбат (биологически активное вещество  $\alpha$ -токоферол, обладающий высокой антиоксидантной активностью в естественных условиях). К особенностям токоферола относится наличие свободной фенольной гидроксильной группы в ароматическом кольце хромана, что обуславливает проявление биологической активности витамина E.

Для выполнения поставленной в работе цели и решения перечисленных ранее задач использовались 11 методик и методов исследования, позволяющие определить механизм сорбции, провести кислотное активирование и химическое модифицирование клиноптилолита, ИК-спектроскопический анализ полученных образцов, определить наличие гидрофобности поверхности сорбента, влияние температуры и полярности растворителя на сорбцию  $\alpha$ -токоферола, выделить  $\alpha$ -токоферол из растительного масла и провести статистическую обработку результатов анализа.

#### Замечания по второй главе

1. Для исследования физико-химических закономерностей сорбции на выбранном для исследования образце необходим дифракционный метод исследования структуры (рентгеноструктурный анализ). В работе нет подтвержденных данных по определению структурных составляющих исследуемого образца.

2. Изучаемый алюмосиликатный образец не является многофазным, он неоднороден по структурному составу, породообразующей структурной составляющей в образце является клиноптилолит, содержание которого 68% (стр. 44).

3. Какие токсичные вещества имеются в виду при описании компонентного состава исследуемого образца (стр. 45). Если сорбенты используются в медицине, то токсичные вещества должны отсутствовать, в литературных источниках не упоминается о токсичных веществах в составе клиноптилолита.

4. Имеется ли необходимость в предварительном удалении влаги для проведения адсорбции из жидкой среды - формула (2.5) стр. 57.

В третьей главе представлены физико-химические и структурные характеристики клиноптилолита при активировании 4,0 М раствором соляной кислоты: повышение удельной поверхности, пористости и гидрофобности сорбента. В результате химической поверхностной модификации активированного кислотой клиноптилолита метилхлорсиланами силанольные активные сорбционные центры взаимодействуют с алкильными группами, модификатор закрепляется на сорбенте в результате замещения протона силанольной группы на метилсиланах. Эффектом модификации является уменьшение удельной поверхности, объема пор, возрастание гидрофобности сорбента.

#### Замечания по третьей главе

1. Для этой главы особенно необходимо приведение структуры клиноптилолита и размера пор. По-видимому только фрагмент молекулы  $\alpha$ -токоферола занимают микропоры. Сорбция, в основном, происходит в мезопорах.

2. Непонятно выражение «микропристые структурные перетяжки».

3. Какова причина сравнения объема микропор для разных маркеров ( $N_2$  и  $H_2O$ ) и более существенного увеличения объема микропор в сравнении с мезопорами.

4. Какой смысл вкладывается в термин «проницаемость» кислотного активированного сорбента (стр. 68).

5. Десорбция адсорбированных молекул  $H_2O$  происходит при температуре меньше 703К (623К). Выделение адсорбированной воды происходит в интервале 323-703 К, а затем предполагается, что масса образца уменьшается в интервале 298-703К по той же причине (стр. 68).

В четвертой главе показана селективность сорбции растворителя и  $\alpha$ -токоферола кислотным активированным клиноптилолитом. Приводится схема механизма образования ассоциатов, включающих элементы матрицы силилированного сорбента и  $\alpha$ -токоферола. Диссертантом установлено

снижение селективности активированного клиноптилолита к  $\alpha$ -токоферолу при уменьшении полярности растворителя, силилирование клиноптилолита изменяет полюс селективности, т.к. наибольшее сродство к  $\alpha$ -токоферолу проявляет клиноптилолит при сорбции из гексана. Селективность активированного клиноптилолита к  $\alpha$ -токоферолу повышается при снижении температуры.

#### Замечания по четвертой главе

1. Вполне вероятно, что фенольный гидроксил является акцептором протонов, но не атом кислорода, сорбционная активность которого обусловлена наличием свободной электронной пары.

2. При образовании монослоя  $\alpha$ -токоферола, имеющиеся активные центры заняты, и как утверждает диссертант, появляются новые сорбционные центры. Какие это центры (стр. 85)?

3. Тезис на стр. 86 о сольвофобном выталкивании  $\alpha$ -токоферола из спиртового раствора и взаимодействии алифатических радикалов  $\alpha$ -токоферола друг с другом не совсем понятен.

4. Требуется пояснение влияния размера молекул растворителей и их дипольных моментов на максимальную сорбцию  $\alpha$ -токоферола силилированным клиноптилолитом

В пятой главе представлен способ концентрирования и выделения  $\alpha$ -токоферола из растительных масел, включающий пять стадий, приведены доказательства возможности его использования.

#### Замечания по пятой главе

Сорбцию активированным клиноптилолитом  $\alpha$ -токоферола из продуктов растительного происхождения для извлечения и концентрирования при  $T = 295$  К проводили при перемешивании (в диссертационной работе), в статике (в автореферате).

#### Общие замечания

Имеются отдельные замечания общего характера: орфографические, редакционные и стилистические неточности изложения текста.

В целом структура работы отражает логическую связь глав диссертации, имеет внутреннее единство, ее оформление соответствует требованиям ВАК, указанные замечания не снижают общей научной и практической значимости.

## Заключение

Диссертация Васильевой С.Ю. «Равновесная сорбция  $\alpha$ -токоферола на модифицированном клиноптилолите» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной автором самостоятельно на актуальную тему, имеет научную новизну и практическую значимость. В работе использованы современные методы исследований, что свидетельствует о достоверности представленных результатов.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

Научные статьи, опубликованные автором по теме диссертации, отражают результаты теоретических и экспериментальных исследований и соответствуют материалам, представленным в диссертации.

Диссертация соответствует критериям актуальности темы, новизны и достоверности результатов, отвечает требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней и званий», и ее можно квалифицировать как работу, в которой изложены новые научно-обоснованные физико-химические закономерности селективной сорбции биологически активного вещества из бинарных систем на активированном кислотой и модифицированном органохлорсиланами природном цеолите – клиноптилолите, на основании которых разработан способ извлечения  $\alpha$ -токоферола из растительных масел.

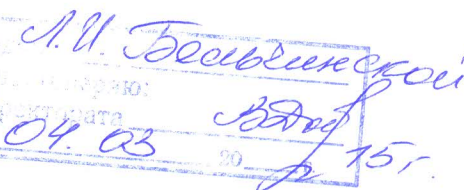
Работа соответствует требованиям, предъявленных к кандидатским диссертациям, а ее автор, Васильева Светлана Юрьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент:  
заведующая кафедрой химии  
ФГБОУ «Воронежский государственный  
лесотехнический университет»,  
доктор технических наук,  
профессор  
394087, г.Воронеж, ул.Тимирязева, д.8.  
тел. 8(473) 253-76-59  
факс 8 (473) 253-78-47  
e-mail: [chem.@vglta.vrn.ru](mailto:chem.@vglta.vrn.ru)

04.03.2015

 Бельчинская  
Лариса Ивановна



  
04.03.2015