

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Шолоховой Анастасии Юрьевны

**«Физико-химические особенности сорбции ванилина высокоосновными анионообменниками»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Процессы сорбционного извлечения и разделения неионизированных органических соединений с применением анионообменных материалов – наименее разработанная область в научных исследованиях. Востребованным и при этом малоизученным направлением является также выявление изменений в структуре сорбентов при их контакте с растворами извлекаемых аналитов. Установление физико-химических закономерностей сорбции на примере ванилина (4-гидрокси-3-метоксибензальдегида) – важнейшего ароматизатора в пищевой промышленности и неотъемлемого компонента при производстве лекарственных препаратов – высокоосновными анионообменниками в статических и динамических условиях из водных сред **актуально** и необходимо для развития теории и практики сорбции органических веществ, способных к ионизации в фазе сорбента. Эти задачи ставятся и успешно решаются в данном диссертационном исследовании.

Диссертационная работа Шолоховой Анастасии Юрьевны содержит пять глав. Первая (обзор литературы) – посвящена рассмотрению физико-химических основ сорбционного извлечения гидроксибензальдегидов из водных растворов и обсуждению механизма взаимодействий в системе *анионообменный материал-раствор органического вещества*. Анализ литературных данных позволил диссертанту сформировать стратегию в планировании собственных экспериментов при выборе сорбента для извлечения ванилина и его аналогов из водных сред.

Во второй главе описаны объекты и методы. Диссертантом применялись равновесные и кинетические методы исследования сорбционных процессов, потенциометрия, спектрофотометрия и масс-спектрометрия с ионизацией электроспреем (ESI-MS). Для установления изменений в структуре сорбентов при сорбции фенольных соединений и подтверждения предполагаемого механизма сорбции использовали метод

ИК-спектроскопии. Структура и распределение пор по размерам для неионогенного сорбента оценивалась методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.

В главах 3-5 обсуждаются полученные результаты по сорбции ванилина и его аналогов высокоосновными анионообменниками в статических и динамических условиях. Экспериментально подтверждено, что извлечение ванилина из растворов возможно не только с помощью традиционно применяемых экстракционных процессов, но и с использованием высокоосновных анионообменников в ОН-форме, поскольку при увеличении рН среды молекула ванилина может превращаться в анион. Используемые в работе сорбенты имеют стиролдивинилбензольную матрицу, но отличаются структурными характеристиками: анионообменники содержат функциональные четвертичные аммонийные группы, при этом сорбент АВ-17-8 является гелевым, а два других АВ-17-2П и Marathon MSA – макропористыми; сорбент MN-202 не содержит ионогенных групп.

Выбор эффективных ионообменных материалов для извлечения веществ из водных растворов возможен лишь при учете равновесных и кинетических особенностей сорбции. Для получения изотерм сорбции в работе использован метод переменных концентраций. Показано, что изотермы сорбции ванилина описываются уравнением типа БЭТ для сорбента в исходной ОН-форме и уравнением Фрейндлиха для сорбента в С1-форме. Отмечен полимолекулярный механизм поглощения сорбата, основной вклад в который на первый ступени вносит превращение молекулы ванилина в анион при взаимодействии с гидроксильными противоионами с закреплением ванилат-ионов в фазе сорбента. В хлоридной форме анионообменника диссоциации фенольной группы не происходит.

Установлено, что максимальной емкостью по отношению к изучаемым анализам обладают макропористые анионообменники АВ-17-2П и Marathon MSA, и значение сорбционной емкости анионообменников по ванилину и ПГБА значительно выше, чем по гваяколу и фенолу. При этом с ростом температуры от 298 до 323 К происходит уменьшение как полной, так и рабочей емкости АВ-17-2П по ванилину.

На основании констант сорбционного равновесия проведена оценка термодинамических характеристик процесса поглощения ванилина полимерными сорбентами и показано, что наиболее значительный вклад в энергию сорбции ванилина вносит энтальпийный фактор.

Для применения полимерных сорбентов в реальных технологических процессах важна не только их высокая сорбционная емкость по отношению к сорбату, но и высокая скорость сорбции. В работе показано, что время достижения равновесия для макропористых анионообменников меньше, чем для гелевого и неионогенного сорбентов. После прерывания контакта раствора ванилина с анионообменником не наблюдалось увеличения скорости сорбции, что подтверждает преимущественное влияние стадии внешней диффузии гидроксibenзальдегида к гранулам ионообменника.

Одна из запланированных и успешно решенных диссертантом задач - изучение изменения структуры макропористых анионообменников после сорбции гидроксibenзальдегида и установление возможности их регенерации. Практически полная регенерация неионогенного сорбента MN-202 малым объемом спирта указывает на перспективность этого материала для концентрирования раствора ванилина: фактор концентрирования ванилина 27-30, что в 4-5 раз больше, чем для АВ-17-2П.

**Научная новизна** диссертационной работы состоит в установлении физико-химических закономерностей изучаемого процесса сорбции при разных концентрациях исходного раствора и изменении температуры; в обосновании механизма сорбции ванилина высокоосновными анионообменниками в гидроксильной форме, включающего сорбцию молекулярной формы за счет протолитической реакции с противоионами ОН сорбента; анионный обмен (незначительный вклад), и, наконец, необменную сорбцию, обусловленную стекинг-взаимодействиями.

На основе кинетических кривых сорбции ванилина в статических условиях установлено, что стадия внешней диффузии является лимитирующей в области разбавленных растворов.

**Практическая значимость** диссертационного исследования заключается в выявлении возможности многократного применения анионообменника при извлечении ванилина с полной регенерацией сорбента. Полученные данные могут быть востребованы при разработке способов извлечения ванилина из технологических растворов, а также использованы при очистке сточных вод от остатков гидроксibenзальдегидов.

При этом по работе возник ряд вопросов и замечаний.

1. Известно, что при промышленном получении ванилина окислением лигнина образуется значительное количество фенольных соединений и органических кислот, а при окислении растительного сырья - основного способа производства ванилина, образуется смесь ванилина и близкого по структуре 4-

гидроксигидрокси-3,5-диметоксибензальдегида. Не окажется ли это осложняющим обстоятельством при извлечении ванилина анионообменниками?

2. На основании констант сорбционного равновесия диссертантом проведена оценка термодинамических характеристик процесса сорбции ванилина полимерными сорбентами. Однако интерпретация полученных данных недостаточна.
3. В диссертационной работе отмечено, что в публикациях [79-80] уже была показана высокая селективность анионообменных материалов к ароматическим альдегидам. Что принципиально нового по сравнению с этими публикациями достигнуто в данной работе?
4. Остается не совсем ясной роль метоксильной группы в изученных процессах сорбции анионообменниками, а для корректного заключения о влиянии фенольного гидроксила на сорбцию исследуемых аналитов в ряду *ванилин - ПГБА - гваякол - фенол* не хватает бензальдегида.
5. Для соединений, имеющих в структуре карбонильную группу, получены более высокие значения емкости, что объясняется уменьшением  $pK_a$  фенольной группы. Но ведь причина не только в этом: формируется сопряженная система.
6. Как проводился расчет равновесной концентрации ароматического альдегида в ионообменнике?
7. Встречаются незначительные опечатки (стр. 12, 16, 17, 25, 40, 50, 53, 82, 114, 118) и неудачные выражения: *функциональные группы-заместители* (стр.52); *...в качестве объектов исследования использованы органические химические реактивы фирмы...*(стр. 56); выводы несколько перегружены.

Высказанные замечания не снижают самого благоприятного впечатления от работы.

**Заключение.** Диссертация Шолоховой А.Ю. является цельной и завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему, связанную с приоритетными направлениями и программами развития отечественной фундаментальной и прикладной науки с использованием современных концепций и экспериментальных методологий. Положения, выносимые на защиту, выводы, сформулированные в диссертации, строго аргументированы и соответствуют экспериментальным данным.

Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям действующих нормативных документов. Работа хорошо изложена, практически не содержит опечаток, прошла широкую апробацию. По теме диссертации опубликовано 5 статей из перечня,

рекомендуемого ВАК, и 10 тезисов докладов на Всероссийских и Международных конференциях. Результаты диссертационного исследования доложены на представительных научных конференциях. Содержание автореферата и опубликованных трудов диссертанта полностью отвечает содержанию диссертации.

На основании вышесказанного считаю, что диссертационная работа Шолоховой Анастасии Юрьевны «Физико-химические особенности сорбции ванилина высокоосновными анионообменниками» соответствует требованиям п.п. 9-11,13,14 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24.09.2013 г. № 842 (в ред. постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, как научно-квалификационная работа, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области сорбционных процессов с участием макропористых высокоосновных анионообменных материалов. Автор работы Шолохова Анастасия Юрьевна достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия

12.11. 2018 г.

Карцова Людмила Алексеевна,

профессор, доктор химических наук

по специальности 02.00.02 - Аналитическая химия

профессор кафедры органической химии

Института химии

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

198504, Россия, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26, Институт химии

СПбГУ; тел.: (812) 428 40 44; e-mail: kartsova@gmail.com

Подпись Карцовой Л.А. заверяю:

Личную подпись  
начальник отдела

Н. И. МАШТЕЛА

