Васильева Светлана Юрьевна. Равновесная сорбция – токоферола на модифицированном клиноптилолите: диссертация ... кандидата химических наук: 02.00.04 / Васильева Светлана Юрьевна;[Место защиты: Воронежский государственный университет].- Воронеж, 2015.- 137 с.

воронежский государственный университет

На правах рукописи

Васильева Светлана Юрьевна

РАВНОВЕСНАЯ СОРБЦИЯ **а**-ТОКОФЕРОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ

Специальность 02.00.04 - физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Котова Д. Л.

Воронеж - 2014

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

[ВВЕДЕНИЕ 4](#bookmark3)

Глава 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 11

1. [Строение, структура и физико-химические свойства клиноптилолита.. 11](#bookmark6)
2. [Химическая модификация неорганических сорбентов 17](#bookmark10)
3. [Сорбция биологически активных веществ 27](#bookmark12)

[Глава 2 ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ 43](#bookmark15)

1. [Объекты исследования 43](#bookmark16)
2. [Методики и методы исследования 47](#bookmark22)
3. [Спектрофотометрическое определение концентрации альфа -](#bookmark23)

[токоферола в растворе 47](#bookmark25)

1. [Методика активирования клиноптилолита соляной кислотой 51](#bookmark27)
2. [Химическая модификация метилсиланами 51](#bookmark29)
3. [Методика получения ИК спектров 52](#bookmark31)
4. [Определение гидрофобности сорбента по конкурентной адсорбции](#bookmark32)

воды и толуола, согласно процедуре Вейткампа 53

1. [Методика рентгенодифракционных исследований 55](#bookmark36)
2. [Исследование клиноптилолита методом динамической](#bookmark37)

[термогравиметрии 55](#bookmark39)

1. [Метод низкотемпературной адсорбции / десорбции азота 56](#bookmark41)
2. [Метод исследования сорбционных характеристик клиноптилолита по](#bookmark42)

[отношению к а - токоферолу 57](#bookmark44)

1. [Выделение а - токоферола из растительных масел 58](#bookmark46)
2. [Статистическая обработка экспериментальных результатов](#bookmark47)

[анализа 59](#bookmark49)

[Глава 3 ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ](#bookmark50) [ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА .. 61](#bookmark50)

1. [Изменение физико-химических и структурных характеристик клиноптилолита при активировании 4,0 М соляной кислотой 61](#bookmark53)
2. [Структурные и физико-химические свойства клиноптилолита](#bookmark55)

модифицированного метилхлорсиланами 71

[Глава 4 СОРБЦИЯ а-ТОКОФЕРОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ 82](#bookmark1)

1. [Сорбция а - токоферола из этанольного раствора на кислотно-](#bookmark61)

[активированном клиноптилолите 82](#bookmark60)

1. [Влияние природы растворителя и температуры на селективность](#bookmark64)

кислотно-активированного клиноптилолита к а - токоферолу 92

1. [Изменение текстурных и физико-химических свойств кислотно­активированного клиноптилолита при закреплении а - токоферола 100](#bookmark71)
2. [Сорбция а - токоферола на клиноптилолите модифицированном](#bookmark72)

метилхлорсиланами 105

[Глава 5 ВЫДЕЛЕНИЕ а- ТОКОФЕРОЛА ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ 116](#bookmark74)

[ВЫВОДЫ 119](#bookmark76)

Список

литературы 121

ВВЕДЕНИЕ

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 а - 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 а - 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 а-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 Г ерманской службы академических обменов (DAAD) по программе «Михаил Ломоносов 2012/2013» (рег. номер: А/11/76881).

Цель работы: установление физико-химических закономерностей сорбции а-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 *а* — токоферола на кислотно­активированном и силилированном клиноптилолите.
3. Установление влияния структурных характеристик и природы сорбционных центров модифицированного сорбента, полярности растворителя и температуры на селективность сорбции а-токоферола.
4. На основании полученных экспериментальных результатов разработка способа извлечения а-токоферола из растительных масел.

Научная новизна:

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

Установлено, что равновесная сорбция а—токоферола на модифицированном клиноптилолите включает стадии монослойного закрепления а — 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 гидроксилом и кислородом хроманового кольца а-токоферола. Формирование ассоциатов витамина Е обусловлено взаимодействиями между изопренойдными радикалами а—токоферола.

Монослойное закрепление а—токоферола на модифицированном метилсиланами клиноптилолите определяется дисперсионными взаимодействиями между алкильными группами модификатора и изопренойдным радикалом а—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 а - токоферолу от природы растворителя. Определено увеличение сродства кислотно-активированного клиноптилолита к а-токоферолу при возрастании полярности растворителя (этанол> этилацетат >гексан) и изменении температуры от 333 до 283 К. Эффективность сорбции а - 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 а - токоферола в матрице сорбента экзотермичен (АН = -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 а-токоферола из растительных масел, основанный на высокой селективности кислотно-активированного клиноптилолита к а - 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 а-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 гидроксилом и кислородом хроманового кольца а-токоферола.
3. Модификация поверхности кислотно-активированного клиноптилолита органохлорсиланами приводит к изменению механизма взаимодействия, определяющего образование монослоя, и уменьшению селективности сорбента к а-токоферолу, обусловленного стерическим фактором. Мономолекулярную сорбцию витамина Е на силилированном клиноптилолите определяют дисперсионные взаимодействия между алкильными группами модификатора и изопренойдным радикалом а- токоферола.
4. Предложенный способ сорбционного извлечения а-токоферола из растительных масел основан на высокой селективности кислотно- активированного клиноптилолита к а - 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; Numburg, 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 138 страницах, содержит 46 рисунков, 22 таблицы.

**ВЫВОДЫ**

1. Определены условия и проведена модификация кислотно-

активированного клиноптилолита органохлорсилананами

(триметилхлорсиланом и диметилхлорсиланом). Модифицирование кислотно-активированного клиноптилолита протекает в результате ковалентного закрепления метилсиланов на изолированных силанольных группах сорбента с образованием связи —Si—O—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.

1. Равновесная сорбция а-токоферола на модифицированном

клиноптилолите характеризуется образованием монослоя и формированием ассоциатов а-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 гидроксилом и атомом кислорода хроманового кольца а-токоферола. Полимолекулярный характер сорбции определяет образование ассоциатов а-токоферола в мезопористых участках сорбента в результате взаимодействия

изопренойдных радикалов.

1. Метилирование поверхности и стерические ограничения для модифицированного ТМХС и ДМДХС клиноптилолита отражаются в изменении механизма монослойного закрепления а-токоферола и

уменьшении равновесных характеристик сорбции.

Мономолекулярная сорбция а-токоферола на силилированном клиноптилолите осуществляется в результате дисперсионных

взаимодействий между метильными группами иммобилизованного модификатора на матрице сорбента и изопренойдным радикалом сорбата.

1. Определено влияние природы растворителя и температуры на равновесные характеристики сорбции а-токоферола. Выявлено, что селективность кислотно-активированного клиноптилолита к а-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 а- токоферолу при сорбции из гексана.
2. Установлено увеличение селективности кислотно­активированного клиноптилолита к а-токоферолу при изменении температуры от 333 до 283 К. Определены термодинамические характеристики монослойного закрепления витамина на кислотно­активированном клиноптилолите из этанольного раствора. Показано, что процесс формирования мономолекулярного слоя а - токоферола в матрице сорбента экзотермичен (-АН = 20,7 кДж/моль).
3. На основе комплексного исследования влияния различных факторов на селективное взаимодействие химически модифицированного клиноптилолита и а-токоферола установлено большее сродство кислотно­активированного клиноптилолита к витамину Е при сорбции из этанольного раствора и изменении температуры от 305 до 295 К. Предложен способ селективного выделения и концентрирования а-токоферола из растительных масел.