ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Махкамова Хилолиддина Кахрамоновича на тему: «Распад протопектина корзинки подсолнечника в потоке гидролизующего раствора», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия

Представленная диссертационная работа посвящена изучению процесса распада ПП корзинки подсолнечника в динамическом режиме и оценке кинетических параметров процесса, протекающего в потоке гидролизующего раствора.

Уникальные физико-химические свойства пектиновых веществ (ПВ), как природных макромолекулярных систем, вызвали бурный интерес среди научных исследователей тем что, ПВ находят применение в различных отраслях народного хозяйства, благодаря присущим им полиэлектролитическим свойствам, обусловленным наличием карбоксильных групп остатков галактуроновой кислоты (ГК) в полимерной цепи, которые могут находиться в свободном или этерифицированном состоянии. В первом случае, ПВ применяются, в основном, в фармацевтической промышленности для создания носителей лекарственных препаратов, во втором – в пищевой промышленности в качестве желирующих агентов.

Другим важным параметром пектиновых полисахаридов, благодаря которому они приобретают гелеобразующие свойства, является молекулярная масса (ММ). Регулирование величины ММ и содержания звеньев ГК в составе ПВ, удовлетворяющих ту или иную потребность промышленности, является важнейшей задачей, как в научном, так и технологическом аспекте разработок.

Для решения поставленных задач проводилась систематическая разработка, приведшая к выделению трёх, условно названных и имеющих самостоятельное применение, основных фракций – микрогель (МГ),

пектиновые вещества (ПВ) и олигосахариды (ОС). Разделение экстракта на данные фракции включено непосредственно в цикл технологического процесса. Несмотря на достигнутый значительный прогресс, в разработке имеются определенные сложности, связанные со статическим характером процесса, являющимся многоступенчатым и достаточно длительным, что приводит к ухудшению качества конечного продукта. В связи с этим является актуальной разработка научных основ и выявления механизма реакции путем изучения кинетики гидролиз-экстракции растительных протопектинов в динамическом режиме, с одновременным фракционированием целевых продуктов в потоке гидролизирующего раствора.

В связи с поставленной целью задачами настоящего исследования были:

• проведение сравнительного исследования распада ПП корзинки подсолнечника (КП) в статическом и динамическом режимах гидролиз-экстракции;

• изучение процесса одноступенчатого распада ПП КП в динамическом режиме и оценка кинетических параметров процесса, протекающего в потоке гидролизующего раствора;

• изучение реакции последовательного распада ПП КП на МГ и ПВ в динамическом режиме и количественный расчет кинетических параметров процесса в потоке гидролизирующего раствора;

• количественная оценка энергии активации одноступенчатого и последовательного распада ПП на МГ и ПВ в динамическом режиме, получение общего представления о механизме распада ПП в потоке гидролизующего раствора.

Структура, содержание и объём работы Диссертационная работа Махкамова Х. К. на тему: «Распад протопектина корзинки подсолнечника в потоке гидролизующего раствора»,состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, изложения результатов и их обсуждения, выводов, и списка цитируемой отечественной

и зарубежной литературы, включающего 157 источников. Работа изложена на 90 страницах компьютерного текста, содержит 20 рисунков, 14 таблиц.

Во введении достаточно корректно и четко обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, изложена научная новизна, практическая значимость работы .Также представлены сведения об апробации работы, публикациях, структуре и объеме диссертации.

В литературном обзоре (глава 1) изложены основные сведения, имеющиеся в первоисточниках о строении и свойствах ПВ. Рассмотрено влияние основных физико-химических параметров, а также конформации макромолекулы пектинов на их свойства и возможность применения в той или иной области промышленности. Подробно рассмотрены существующие способы получения ПВ, такие как кислотный гидролиз, ферментолиз, механохимия, использование электроактивированной воды и т.д. Анализируя литературные источники, посвященные реагентам для получения ПВ, обоснован выбор соляной кислоты, как оптимального гидролизующего агента. Особое внимание уделено подсолнечнику, как перспективному, но специфичному виду сырья, а также рассмотрены способы получения ПВ подсолнечника. Подчеркнуто, что большинство способов получения пектинов основаны на гидролиз-экстракции в статическом режиме. Показано, что процесс получения ПВ в динамическом режиме обладает рядом преимуществ, но недостаточно изучен, что делает настоящее исследование крайне актуальным.

В экспериментальной части (глава 2) приведена характеристика исходных растительных материалов, реагентов и рабочих растворов, методика проведения кислотного гидролиза на колончатом экстракторе. Приводятся также методики количественного анализа функциональных групп ПВ, содержания звеньев галактуроновой кислоты.

В главе 3 «Результаты и их обсуждение», приводятся экспериментальные данные, полученные автором при проведении гидролиз-экстракции в статическом и динамическом режимах, а также при непрерывном фракционировании протопектина корзинки подсолнечника,

результаты количественных анализов остатков галактуроновой кислоты и степени этерификации полученных фракций. Описан процесс распада ПП КП на основе кинетики необратимой реакции первого порядка, проведен сравнительный анализ полученных экспериментальных и расчетных данных. Рассчитаны константы химической реакции k_1 и k_2 и значения энергии активации процессов последовательного распада ПП КП, протекающих в потоке гидролизирующего раствора. На основании обширных экспериментальных данных дана интерпретация полученных результатов в соответствии с целью и задачами исследований.

Теоретическая и практическая значимость работы

В результате проведенных целенаправленных исследований Махкамов Хилолиддин Кахрамонович получил важные результаты, которые имеют не только теоретическое, но и большое научно - практическое значение. Диссертанту удалось изучить распад ПП КП в статическом и динамическом режимах кислотного гидролиза. При этом: показано, что во втором случае непрерывный ток раствора-гидролизата обеспечивает неизменность величины pH, способствуя максимально эффективному извлечению продуктов реакции из клеточной стенки растения, значительное увеличение выходов МГ и ПВ, по сравнению со статическим режимом, и улучшение качества конечного продукта – возрастание содержания ГК и СЭ; предполагая равенство количества ПП КП суммарному содержанию МГ и ПВ, экспериментальные данные реакции распада ПП обработаны на основе представления общего уравнения скорости химической реакции, протекающей в потоке. Оценены основные параметры соответствующего уравнения и рассчитаны константы скорости реакции в потоке гидролизующего раствора; по данным анализа содержания остатков ГК в МГ и ПВ, экспериментальные данные по динамическому гидролизу ПП КП обработаны на основе представления о последовательной реакции, протекающей в потоке, оценены соответствующие константы скорости химической реакции в отдельности для всех выделенных фракций. Продемонстрировано хорошее совпадение экспериментальных данных с

результатами расчета кинетических параметров последовательной реакции: ПП-МГ-ПВ; установлена высокая корреляция логарифма констант скоростей распада ПП (lnk) и последовательной реакции ПП-МГ-ПВ (lnk_1 и lnk_2) от обратной температуры, что позволило оценить энергии активации (E(k), $E(k_1)$ и (Ek_2)) соответствующих реакции для всех выделенных фракцией в потоке гидролизующего раствора. Обнаружено постоянство значения $E(k_1)$ при объёме выхода фракций до 200 мл (102.97±0.74 кДж/моль), с последующим резким снижением и стабилизации при 11.02±1.43 кДж/моль, что свидетельствует о завершении реакции распада ПП в начальной области и последующего фракционирования по механизму гель-хроматографирования продуктов распада ПП КП.

Достоверность результатов работы обеспечена применением совокупности современных физико-химических методов исследования: спектрофотомерии титрометрии и т. д. Математическую обработку экспериментальных данных проводили с использованием стандартного пакета приложения программы Microsoft Excel. Выводы базируются на полученных диссертантом экспериментальных данных и аргументировано обоснованы.

Личное участие автора состояло в сборе литературных данных, постановке задач исследования, методов их решения, подготовке и проведение экспериментальных данных, анализе и обобщении полученных результатов эксперимента.

Полученные диссертантом результаты прошли достаточно хорошую апробацию на ряде Международных, всесоюзных, региональных, республиканских и внутривузовских симпозиумах и конференциях. По теме диссертации опубликовано 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 18 материалов и тезисов конференций.

Общая оценка работы. Диссертационная работа Махкамова Хилолиддина Кахрамоновича представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне. Полученные данные обобщены на высоком теоретическом уровне. В работе

решена важная задача в области физической химии. Полученные диссертантом экспериментальные и теоретические результаты представляют собой решение важной научно-практической проблемы, вносящей существенный вклад в развитие представлений о процессах комплексообразования полимеров.

Такая большая по объему и интересная по содержанию работа не может быть лишена и некоторых недостатков, к которым относятся:

1.В экспериментальной части диссертации (стр.41,42 &2.4 и &2.5) &2.4.«Кислотный гидролиз протопектина(пп) подсолнечника в динамическом режиме» и &2.5.«Фракционное разделение протопектина корзинки подсолнечника в динамическом режиме» приводится одна и та же методика.

2.На стр. 42 диссертации при количественном анализе пектиновых полисахаридов в разделе 2.6.«Количественные методы анализа функциональных групп пектиновых веществ» при определении свободных карбоксильных групп в качестве титранта диссертантом использован 0,01н раствор гидроксида натрия, однако титр гидроксида натрия по определяемым веществом дан для 0,1н раствора гидроксида натрия (1мл 0,1н раствора гидроксида натрия соответствует 0,0045 г карбоксильных групп).

3. На стр. 46 диссертации при определение растворимости и содержании золы использован две одинаковые формулы (6 и 7), которые затрудняют отличие растворимости от зольности.

4.На стр. 46 диссертации и стр. 9 автореферата говорится: Отличительной чертой КП является высокое содержание в них ионов кальция и для извлечения целевого продукта необходимы высокая температура, воздействие сильных кислот в течение длительного времени. Исходя из этого, для удаления ионов Ca^{2+} по реакции ионного обмена использовалась предварительная обработка КП 1-3 М растворами хлорида натрия. Однако, причина замена сильных кислот в течение длительного времени и механизм удаления ионов Ca^{2+} 1-3 М растворами хлорида натрия не объясняется.

5.При рассчёте энергии активации при помощи корреляционного уравнения и уравнения Аррениуса (диссертация стр. 60,63,68,69 и автореферат, стр. 10-18), не ясно, почему диссертант привел различные значения газовой постоянной (R=82.06 (атм*см^3)/(мэк/г-сырья); R=8.31441 Дж/моль·К).

6.Хотя, в целом, автореферат и диссертация написаны грамотно и квалифицировано, все же имеют место некоторые неудачные стилистические обороты и грамматические ошибки, которые влияют на качество изложения.

Отмеченные недостатки не умаляют научной и практической ценности диссертационного исследования, не снижают его актуальность и грамотно аргументированы. Результаты исследования нашли свое отражение в авторских научных публикациях, автореферат полностью соответствует идеям и выводам, содержащимся в диссертационной работе.

Представленный в работе обширный, экспериментальный и теоретический материал дает основание утверждать, что диссертационная работа Махкамова Хилолиддина Кахрамоновича на тему: «Распад протопектина корзинки подсолнечника в потоке гидролизующего раствора», отвечает критериям п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Махкамов Хилолиддин Кахрамонович вполне достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04-физическая химия.

Официальный оппонент:

Зав. кафедрой фармацевтической и токсикологической химии ТГМУ им. Абуали ибни Сино,

доктор химических наук, **Раджабов У.Р.**

Подпись Раджабова У.Р.
ЗАВЕРЯЮ:
Нач. отд. кадров
«22» 06 2015г