



**УТВЕРЖДАЮ**

Директор ИК СО РАН,  
академик РАН

*В.И. Бухтияров*

«*11*» / *03* 2022 г.

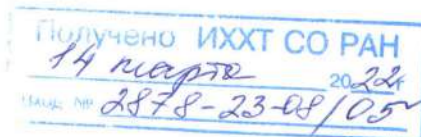
## **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» на диссертационную работу Лутошкина Максима Александровича «Состав, строение и свойства новых функциональных материалов и металлокомплексов, полученных на основе полифенолов растительной биомассы», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

### **1. Актуальность работы**

Диссертационное исследование Лутошкина М. А. связано с установлением закономерностей физико-химических процессов, лежащих в основе синтеза новых функциональных материалов из возобновляемого растительного сырья, изучении состава, строения, свойств этих материалов. Действительно, в настоящее время большинство материалов, используемых человеком в его деятельности, производится с использованием исчерпаемых ресурсов – каустбиолитов, различных руд и т.д. В то же время, цели устойчивого развития, заданные на уровне ООН еще в конце прошлого века, предполагают переход к максимальному использованию в человеческой деятельности возобновляемых ресурсов. Одним из важнейших таких ресурсов является растительная биомасса.

В Российской Федерации с ее богатейшим лесным фондом, актуальной задачей является разработка технологий комплексной переработки такого вида растительной биомассы, как древесина, в целях получения большого числа органических соединений, проявляющих биологическую активность, а также как основы для получения функциональных материалов. Основными компонентами древесины являются целлюлозы и лигнин, однако если технология переработки целлюлозы реализована на промышленном уровне достаточно давно, то лигнин является сложным объектом, ввиду его низкой растворимости в большинстве растворителей, сложного состава. Вследствие этого лигнин является основным



отходом целлюлозно-бумажного производства, проблема его хранения и утилизации является одной из важнейших экологических проблем, сопутствующих работе предприятий, что было ярко продемонстрировано при общественном обсуждении экологического оздоровления территории остановленного Байкальского ЦБК. С другой стороны, целлюлоза является сырьем для большого числа изделий, используемых в быту, а также компонентом материалов стратегического назначения. Таким образом, очевидно, что решение задачи по вовлечению лигнина в переработку является одним из важнейших вопросов, определяющих экологическую безопасность, эффективность одной из важнейших промышленных отраслей, и в то же время, имеющей значительный фундаментальный аспект, связанный с изучением особенностей состава, структуры лигнина, ретросинтетическим анализом в целях направленной трансформации функциональных групп этого материала, для получения востребованных веществ и материалов. Одно из направлений комплексной переработки древесного сырья, связанное с трансформацией таких компонентов древесины как лигнин и флавоноиды, стало объектом диссертационного исследования Лутошкина М. А. Важным аспектом проблемы, которую поставил перед собой автор диссертационной работы, придающим исследованию особенную актуальность, является использование принципов «зеленой химии», предполагающих замену токсичных реагентов их менее опасными аналогами, синтезируемыми на базе того же возобновляемого растительного сырья.

## **2. Значимость для науки результатов диссертационных исследований автора**

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что впервые:

1. Определены физико-химические закономерности процессов сульфатирования растительных полимеров, являющихся объектами исследования с помощью ранее не используемого нетоксичного сульфатирующего агента – сульфаминовой кислоты, найдены оптимальные условия реализации такого процесса, а также установлено, что сульфаминовая кислота преимущественно реагирует со спиртовыми ОН-группами этанолигнина.
2. Соискателем Лутошкиным М.А. продемонстрирована возможность химической модификации этанолигнинов путем каталитической теломеризации с 1,3-бутадиеном, открывающей пути для получения функциональных материалов различного назначения на основе полученного полимерного продукта.



3. Разработан новый метод получения пористых органических и, путем их карбонизации, углеродных ксерогелей на основе этанолигнина и танинов пихты, охарактеризована их текстура и строение. Соискателем показана возможность направленного регулирования плотности и пористости синтезируемых ксерогелей в широких пределах путем вариации соотношения танин/этаноллигнин.
4. В целях изучения возможности практического применения еще одного компонента переработки древесины – флавоноидов, определены константы устойчивости комплексных соединений, образуемых этими соединениями ионами редкоземельных металлов в водном растворе, и продемонстрирована возможность извлечения РЗЭ из растворов путем связывания их с флавоноидами.

Таким образом, в работе, с использованием физико-химических методов, таких как спектроскопия ядерного магнитного резонанса, инфракрасная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, получены новые данные о взаимосвязи условий превращения производных лигнина – этанолигнинов на этапах сульфатирования, теломеризации, синтеза ксерогелей и их карбонизации с составом и структурой получаемых продуктов. Показана возможность замены токсичных компонентов на стадиях сульфатирования, синтеза гелей их производными, полученными на основе растительного сырья (сульфаминовая кислота – вместо серной кислоты, хлорсульфоновой кислоты, олеума, серного ангидрида, полифенолы растительного сырья – вместо токсичных резорцина, фенола). Получены новые данные о характере комплексообразования ионов редкоземельных металлов с флавоноидами.

Диссертационное исследование соискателя Лутошкина М. А. характеризуется высоким научным уровнем, а его результаты обладают высоким потенциалом практического применения.

### **3. Значимость для производства результатов диссертационных исследований автора**

Практическая ценность результатов, полученных соискателем Лутошкиным М. А., определяется разработкой в рамках диссертационного исследования подходов, которые могут быть использованы для получения функциональных биополимеров на основе сульфатированных древесных лигнинов, пористых органических и углеродных гелей, перспективных для применения в качестве сорбентов, изоляционных материалов, в других областях. Данные о

комплексообразовании ионов РЗЭ с флавоноидами могут являться основой для технологий концентрирования, разделения и извлечения РЗЭ из низкоконцентрированных растворов.

**Достоверность полученных результатов** не вызывает сомнения и подтверждается использованием современных физико-химических методов исследования, которые взаимно дополняют друг друга, а также тем, что результаты работы опубликованы в рецензируемых научных изданиях и доложены на научных конференциях различного уровня.

#### 4. Основное содержание диссертации

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа объемом 129 страниц состоит из введения, трех глав и выводов, содержит 31 рисунок, 8 схем и 31 таблицу, 1 приложение. Список литературы включает 105 наименований.

**Во введении** дано обоснование актуальности, новизны, теоретической и практической значимости диссертационной работы, поставлена цель, сформулированы задачи исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** диссертации представлен литературный обзор, посвященный выделению, лигнинов и флавоноидов, их строению и свойствам, а также основным этапам переработки лигнинов: получению сульфатированных производных, модификации лигнинов путем теломеризации, получению гелей на основе лигнинов, описанию характерных свойств получаемых материалов.

Соискателем предпринят краткий палеоисторический экскурс о возникновении у растений особой ткани, основой которой является лигнин, о том, источником каких полезных ископаемых являлась лигнинсодержащая составляющая древних растений. В обзоре представлено много полезной фактографической информации об особенностях состава лигнинов получаемых из растительной биомассы различного типа (хлопок, береза, бук, сосна, осина, ель). Достоинством обзора является то, что описанные изменения структуры, лигнинов и их производных, происходящие на том или ином этапе переработки сопровождаются указаниями, к появлению каких важных для практики свойств изучаемых материалов это воздействие будет приводить и, во взаимосвязи с этими свойствами, перспективных областей применения производных лигнина.

**Во второй главе** представлена методическая часть работы, включающая способы приготовления используемых реагентов, методики синтеза сульфатированных лигнинов, гелей на основе лигнина и флавоноидов,



теломеризации лигнинов, описан синтез производных флавоноидов. В данном разделе также приведены методики исследования лигнинов и продуктов их модификации физико-химическими методами, изучение комплексообразования и кислотно-основных равновесий в растворах флавоноидов.

**В третьей главе** приведены результаты исследования состава, структуры и физико-химических свойств этаноллигнинов хвойной и лиственной древесины (сосны, пихты, березы и осины), их сульфатированных производных, этаноллигнинов, модифицированных каталитической теломеризацией 1,3-бутадиеном, органических и углеродных гелей, синтезированных с использованием таннинов и этаноллигнина пихты. Отдельный раздел посвящен изучению взаимодействия флавоноидов и редкоземельных металлов в водных растворах.

Определено содержание гидроксильных групп в исследуемых этаноллигнинах (березовом, сосновом, осиновом, пихтовом), которое составляет 5,5 - 6,1 ммоль/г. Описаны особенности термодеструкции исследуемых лигнинов в инертной и окислительной среде. Определены оптимальные условия получения сульфатированных производных лигнинов (температура, время, количество сульфатирующего агента), показано, что сульфатирование приводит к вовлечению во взаимодействие преимущественно ОН-групп, связанных со структурами СНа и СН<sub>2</sub>γ β-арилового эфира (β-О-4) макромолекулы лигнина, а также увеличению средней молекулярной массы сульфатированного производного.

При изучении процесса модификации этаноллигнинов путем взаимодействия с 1,3 бутадиеном, отдельно изучен фактор присутствия растворителя и показано, что его влияние приводит к незначительному сокращению количества фенольных и увеличению количества карбоксильных групп.

В то же время, присутствие бутадиена приводит к резкому изменению концентрации фенольных ОН-групп, как наиболее склонных к вовлечению в процесс теломеризации, что качественно подтверждено квантово-химическими расчетами. Методом СЭМ зафиксировано формирование более упорядоченных структур в этом процессе.

Путем конденсации с формальдегидом таннинов и этаноллигнина, выделенных из коры и древесины пихты, был получен ряд органических ксерогелей глобулярной структуры, изучено влияние условий синтеза (длительность эксперимента, рН среды, соотношение таннин/лигнин) на их структурные и текстурные свойства. Термодеструкция синтезированных ксерогелей в среде аргона привела к формированию углеродных гелей, сопровождающейся значительным увеличением удельной поверхности синтезированных материалов, с 1 - 9 м<sup>2</sup>/г до 300

– 500 м<sup>2</sup>/г. Автором показано существование нелинейной зависимости текстурных характеристик материалов от соотношения таннин/лигнин с минимумом по величинам удельной поверхности (290 м<sup>2</sup>/г), и объема пор (0,15 см<sup>3</sup>/г), связанного с варьированием вклада мезо- и микропор в текстуру образующегося углеродного геля. Сопоставление таннин-формальдегидных и таннин-лигнин-формальдегидных углеродных гелей позволило автору установить роль лигнина. Его крупные макромолекулы способствуют формированию глобулярных частиц большого размера и, увеличению размера мезо- и макропор, формированию структуры из полимерных цепочек, образующих внутренние полости размером, значительно превышающим размер самих глобул, что придает большую устойчивость гелей к деформациям.

Отдельный раздел работы посвящен изучению возможностей практического использования флавоноидов, выделяемых при переработке древесины. Показана высокая устойчивость комплексных соединений, образующихся при взаимодействии трехвалентных ионов 12 редкоземельных элементов с таким флавоноидами, как кверцетин, кверцетин-5'-сульфоновая кислота, морин, морин-5'-сульфоновая кислота, позволяющая использовать процесс комплексообразования для извлечения редкоземельных металлов из низкоконцентрированных растворов. Автором установлено, что взаимодействие «ион РЗЭ – флавоноид» носит, преимущественно электростатический характер, зависимость между ионным потенциалом и константами устойчивости, которая для всех лигандов в первом приближении линейна. Полученные экспериментальные значения констант устойчивости комплексов сопоставлены с результатами теоретических DFT-расчетов, выполненных по методу термодинамических циклов, и показано хорошее соответствие между теоретическими и экспериментальными данными.

## **5. Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

Полученные в диссертационной работе результаты рекомендуется использовать в научных организациях и учебных заведениях, в которых проводятся исследования, направленные на изучение закономерностей физико-химических процессов, лежащих в основе трансформации растительной биомассы, а именно: Институт катализа СО РАН, Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Сибирский федеральный университет, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Алтайский государственный технический



университет, Национальный исследовательский Новосибирский государственный университет и др.

По представленной работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Чем был обусловлен выбор этанола в качестве растворителя? Каково было содержание воды в растворителе? Как учитывали факт наличия водно-органической смеси при расчете рН среды?

2. На стр. 36 диссертации соискателем представлены схемы синтеза сульфатных производных флавоноидов кверцетина и морина, причем сульфатное производное кверцетина получали в кислой форме, а сульфатированный морин – в форме соли. Чем это обусловлено? Как переход от кислоты к соответствующей соли сказывается на способности флавоноида к координации с ионами редкоземельных элементов?

3. Почему для дифференцирования различных типов ОН-групп, присутствующих в молекулах этаноллигнинов, соискателем был выбран метод ЯМР на ядрах фосфора, предполагающий дополнительную стадию фосфорилирования? В чем преимущества этого подхода перед другими?

4. Исходя из данных, представленных в таблице 14, видно, что при теломеризации березового этаноллигнина происходит существенное увеличение концентрации фенольных ОН-групп, в то время как для лигнинов другого происхождения содержание фенольных ОН-групп практически не изменяется, либо падает. Интересно узнать мнение соискателя, в чем состоит специфика березового этаноллигнина, обуславливающая рост концентрации вышеуказанных групп?

5. Почему в экспериментах по получению таннин-формальдегидных гелей варьировали среду синтеза (HCl, NaOH, HCOOH), а для таннин-лигнин-формальдегидных гелей использовали только соляную кислоту? Почему HCl наиболее подходящая среда?

## 6. Заключение

Приведенные выше замечания носят рекомендательный характер и не ставят под сомнение защищаемые положения, основные выводы и значимость проведенных при выполнении диссертационной работы исследований.

Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертации. Основные результаты работы содержатся в 8 научных статьях, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертаций, апробированы на международных и российских конференциях.

По критериям актуальности, научной новизны, достоверности, практической значимости полученных результатов и выводов диссертационная работа Лутошкина М.А. соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., которым должны соответствовать кандидатские диссертации.

Диссертация «Состав, строение и свойства новых функциональных материалов и металлокомплексов, полученных на основе полифенолов растительной биомассы» является законченной научно-квалификационной работой, в которой автором решены задачи по установлению закономерностей физико-химических процессов, протекающих при превращении таких компонентов растительной биомассы, как лигнин, таннины, флавоноиды, определены основные закономерности регулирования свойств получаемых функциональных материалов.

Автор диссертационной работы, Лутошкин Максим Александрович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Диссертационная работа Лутошкина М. А. и отзыв на неё рассмотрены, обсуждены и одобрены на научном семинаре Центра новых химических технологий ИК СО РАН (протокол № 3 от 21 февраля 2022 г.).

Отзыв подготовил:

ведущий научный сотрудник

Центра новых химических технологий

ИК СО РАН,

кандидат химических наук

 Дмитрий Андреевич Шляпин

644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54, das

831141970

Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал)

« 4 » 03 2022г.