

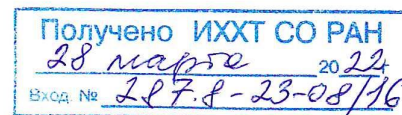
ОТЗЫВ

официального оппонента Максимова Антона Львовича
на диссертационную работу Лутошкина Максима Александровича «Состав, строение и свойства новых функциональных материалов и металлокомплексов, полученных на основе полифенолов растительной биомассы» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Использование возобновляемого химического сырья для создания новых материалов определяется не только конкретными возможностями по получения широкого спектра органических соединений, но и необходимостью постепенного снижения углеродного следа химической промышленности. Наиболее привлекательным здесь является лигноцеллюлозное сырье, одним из компонентов которого является лигнин. Если целлюлоза и гемицеллюлоза могут быть сравнительно легко использованы для синтеза химических соединений, то лигнин – сшитый полимер аморфной структуры на основе фенолпропановых фрагментов с различным количеством гидроксильных групп, является наиболее сложным для вовлечения в химическую переработку. Как правило его селективная деполимеризация является сложной задачей и альтернативой здесь может быть создание на его основе новых материалов без значительного разрушения соответствующих поифенольных структур. Это и делает актуальной представленную работу, направленную прежде всего на синтез функциональных материалов на основе лигнина и других полифенолов растительного происхождения. Использование сравнительно низкомолекулярных фенолов (танинов) и флавоноидов для получения материалов и комплексов является самостоятельной актуальной задачей, которую необходимо решать при переработке биомассы. С учетом сложности системы и комплексности процессов, которые могут протекать при превращении лигнина и полифенолов, широкого спектра возможностей, число нерешенных задач в этой области довольно велико.

Вышеизложенное и позволяет утверждать, что диссертационная работа Лутошкина Максима Александровича, посвященная модификации лигнинов и синтезу на основе модифицированных лигнинов и полифенолов растительного строения новых материалов и комплексов является важной для исследований в области переработки биосырья и актуальной на современном этапе развития науки. Цель и задачи, сформулированные автором диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 1.4.4 Физическая химия.

Диссертационная работа Лутошкина М.А. состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованных литературных источников (108 наименований) и приложения.



Объем работы составляет 129 страниц, включая 31 рисунок, 31 таблицу и 8 схем, 1 приложения.

В первой главе автором проведен анализ существующих в настоящее время подходов к переработке лигнинов в химические продукты, дает представление о его составе, методах модификации.

Во второй главе диссертации представлено описание методологии исследования, методик проведения экспериментов, физико-химических методов исследования. Здесь же дана характеристика сырья, методики определения констант устойчивости комплексов флавоноидов.

В третьей главе представлен о обсуждение основных результатов, которое включают в себя как синтез и исследование модифицированных лигнинов, материалов на основе танинов и лигнинов.

Основные научные результаты представленной диссертационной работы, определяющие её новизну, состоят в следующем

В работ установлено с использованием метода ^{31}P -ЯМР соотношение между различными типами гидроокисильных групп в модифицированных лигнинах, полученных обработкой этанолом лигнина различных видов древес (сосны, пихты, березы, осины), а также и крафтлигнина. Показано, что отношение фенольный-алифатический гидрооксил минимальна для этиллигнина, полученного из сосны. Показано, что по отношению к термическому воздействию большей стабильностью обладают лигнины, полученные их хвойных пород по сравнению с лигнином полученном из лиственных пород из-за преобладания в последний сирингильных структур по сравнению с гваяцильными структурами.

Предложен новый метод сульфатирования этаноллигнина пихты с использованием сульфаминовой кислоты, определены оптимальные условия протекания процесса. Показано, что реакция протекает преимущественно по алифатическим гидроокисильными группами.

Впервые исследована реакция этаноллигнинов с 1,3-бутадиеном в присутствии водорастворимых комплексов палладия с сульфированным трифенилфосфом. Установлено что в процессе прежде всего участвуют фенольные группы, чуть в меньшей степени – гидроокисильные.

Для синтеза ксерогелей предложен процесс конденсации танинов и этаноллигнинов пихты с формальдегидом. Установлены факторы, влияющие на плотность и пористость ксерогелей, подобрано отношение танины/этаноллигнин для достижения высокой пористости и площади поверхности, показано что полученные материалов

являются термостойкими. Получены пористые углеродные гели карбонизацией ксерогелей при 900 °С

Для ряда флавоноидов определены константы устойчивости комплексов с ионами серии редкоземельных металлов (La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+}) в водной среде, установлена связь между величинами констант, ионной силы и рН раствора. Показано, что наиболее важным для образования комплексов является электростатическое взаимодействия. Возможные структуры комплексов предложены на основе расчетов методом DFT

Все указанные результаты являются новыми и получены с использованием современных физико-химических методов анализа и полностью обоснованы. Результаты диссертационной работы прошли апробацию на всероссийских научных конференциях и симпозиумах. По материалам диссертации опубликовано 8 статей в журналах, включенных в международную базу данных Web of Science, и/или Scopus и входящих в список ВАК.

В целом диссертационная работа, несомненно, представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, хотя и не свободна от ряда недостатков. Оппонент имеет ряд замечаний и дополнений, касающихся ряда аспектов интерпретации результатов работы и их представления :

- 1) Работа посвящена исследованию довольно сложных по структуре объектов, что требует особого внимания к химии процессов и соответствующему описанию молекулярных превращений. К сожалению, собственно химические формулы присутствуют в литературном обзоре и в экспериментальной части, в обсуждении результатов автор почему-то их избегает. В результате требуются определенные усилия для понимания результатов. Например, Таблицу 3 и 4 следовало бы сопроводить соответствующими структурными формулами для пояснения отнесений. То же касается Таблицы 11.
- 2) В ряде случаев не до конца ясен химизм соответствующих процессов и имело бы смысл приводить более подробные схемы. Например, при обсуждении на стр.46-47 процессов термического разложения этиллигнинов хотелось бы видеть хотя бы схемы процессов, которые характерны для соответствующих структурных процессов лигнинов. При этом рассуждение на стр.48 о том, что существенное уменьшение интенсивностей полос поглощения $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ групп и $\text{C}-\text{C}$ свидетельствует о снижении содержания органических соединений выглядит странно – скорее речь идет об ароматизации и дегидратации, а оставшиеся структуры остаются органическими. В чем будет основное отличие в химии разложения образцов этиллигнинов в воздухе и аргоне?

- 3) По отношению к сульфированным лигнинам хотелось бы видеть подробное объяснение существенного «сужения» молекулярно-массового распределения. Не связано ли это с особенностями метода и специфическим структурообразованием молекул сульфированного лигнина в растворе.
- 4) Похожее замечание возникает по отношению к процессу теломеризации бутадиена на гидроксигруппах этанолигнина. Здесь нет необходимого анализа ЯМР спектров, сами спектры на рис.19 совсем не информативны. Не понятно, протекает ли здесь каких-то межцепных реакций, возможны ли побочные процессы с учетом сложного строения молекулы субстрата. Каково количества бутадиена, которое присоединяется в расчете на 1 гидрооксильную группу? Утверждение на стр. 71 что в таблица 14 и 15 представлен состав продуктов не совсем точно – речь идет лишь об изменении числа гидрооксильных групп. При этом имело бы смысл провести реакцию на каком-то модельном субстрате или привести литературные данные по реакционной способности в указанных условиях бутадиена по отношению к фенолам и алифатическим соединениям в сравнимых условиях.
- 5) Что касается ксерогелей, то здесь отсутствие указаний на строение используемых танинов и отсутствие схем также сказывается отрицательно – хотелось бы видеть химизм процесса, схематичное представление роли танинов и роли лигнина в реакции. Есть неудачные термины, например «достаточно твердый» (стр.78). На рис. 25 необходимо было бы указать частоты для наиболее важных полос поглощения.
- 6) В разделе 3.5 имело бы смысл привести формулы используемых флавоноидов еще раз.

Указанные недостатки не влияют на высокую оценку работы в целом. Рассматриваемая диссертационная работа представляет законченное научное исследование, которое включает в себя обширные и подробные экспериментальные данные, которые могут быть использованы для синтеза новых материалов на основе полифенолов растительного происхождения.. Автореферат и публикации в рецензируемых журналах, полностью отражают содержание, основные результаты и выводы диссертационной работы. Диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Исходя из вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа Лутошкина Максима Александровича как по актуальности и научной новизне, поставленным задачам, предложенным и реализованным подходам к их решению, является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, отвечает паспорту специальности 1.4.4 – «Физическая химия» и

соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание степени кандидата наук, установленным п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия»

Официальный оппонент,
доктор химических наук (02.00.13 – Нефтехимия),
член-корреспондент РАН,
федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева
Российской академии наук, директор

Максимов Антон Львович

119991 г. Москва, ул. Ленинский проспект, 29

+7 (495) 955 42 01

director@ips.ac.ru

Подпись А.Л.Максимова заверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН
д.х.н., доцент Костина Ю.С.



28.03.2022