

Отзыв

на автореферат диссертации Ефрюшина Данилы Дементьевича
«Ацилирование технических лигнинов карбоновыми кислотами (синтез, свойства, применение)», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.21.03 – технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины.

Одним из направлений переработки природных соединений является их химическая модификация, в частности, этерификация. Это направление широко используется для получения новых продуктов на основе полисахаридов, но работ по этерификации лигнинов и исследованию свойств полученных соединений явно мало. Представленная работа посвящена подбору новых ацилирующих агентов, теоретическому обоснованию возможного механизма реакции и исследованию областей применения полученных эфиров.

Автором работы изучена эффективность ацилирующих систем «карбоновая кислота – тионилхлорид» в сочетании с импеллерами (трифторуксусная кислота, а также смесь толуола и серной кислоты), использованы квантово-химические методы для установления возможного механизма реакции, спектральными методами подтверждено протекание реакции замещения по гидроксильным группам, исследована адсорбционная активность модифицированных лигнинов.

В автореферате отражена большая работа, проделанная соискателем и его руководителем, что и отражено в названии достойном докторской диссертации. Но, с другой стороны, чтение вызывает двойственное чувство, особенно, когда то и дело натыкаешься на стилистические неточности и небрежность в оформлении.

При сравнении описания апробации работы и списка опубликованных работ вызывает некоторое недоумение несовпадение названий зарубежных конференций (Великобритания, Польша). Представляется некорректным считать статью в журнале и ее перевод в англоязычном варианте журнала (Химия природных соединений / Chemistry of Natural Compounds) как два самостоятельных труда.

Кроме общих замечаний, возникает ряд вопросов по представленным в автореферате результатам работы.

1. Автор заявляет об огромных масштабах производства сульфатного и гидролизного лигнинов, однако, умалчивает о том, что практически весь сульфатный лигнин сжигается для регенерации варочных растворов и получения энергии. Масштабы производства гидролизного лигнина не так велики как тридцать лет назад. Многие перечисленные на с. 3 направления использования технических лигнинов известны не один десяток лет (см. Чудаков М.И. «Промышленное использование лигнина», в том числе по пиролизу древесных материалов).
2. Одной из задач исследования являлось изучение кинетических параметров реакции ацилирования, но в автореферате об этом практически не упоминается, есть лишь описание квантово-химических расчетов атомов в PC GAMESS и расчета «кинетических закономерностей» (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса), которые скорее относятся к термодинамическим.

3. Хотя автор не отвергает возможность протекания реакции по фенольным гидроксилам и алифатическим гидроксилам в альфа-положении, на схеме распределения зарядов на с. 8 это не отражено. Согласно распространенному мнению гидролизный лигнин отличается большей конденсированностью и меньшей длиной боковой цепи, поэтому желательно, что использованные модели отражали предполагаемое строение объекта исследования.
4. К сожалению, из текста автореферата не ясно, каким образом определялось количество связанной кислоты в продуктах ацилирования (табл. 1, 3, 4), а также содержание гидроксильных групп (фенольных и алифатических), а ведь на основании этих данных строятся дальнейшие расчеты. Приведенное на с. 10 автореферата замечание о нецелесообразности повышения температуры и длительности процесса желательно было бы сопроводить объяснением причин этого.
5. Учитывалась ли при проведении ацилирования аминокислотами возможность протекания побочных реакций с участием аминогруппы? Для мономолекулярных реакций экспериментально наблюдаемая энергия активации (E_a) связана с энтальпией активации $\Delta H^\ddagger$: $E = \Delta H^\ddagger + RT$, т.е. разница между ними не превышает 2,5 – 3 кДж/моль. О чем же свидетельствует приведенная автором отрицательная энтальпия активации?
6. Проведенное исследование сорбционной активности модифицированных лигнинов не содержит сравнения с образцами промышленных сорбентов, а также показывает отсутствие преимуществ при сорбции ионов свинца и тория. В чем заключается эффективность предлагаемых сорбентов?

Работа соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, изложенным в Постановлении Правительства России №842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Ефрюшин Данил Дементьевич, заслуживает присуждения степени кандидата наук по специальности 05.21.03 - технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины.

28.11.2017 г



Подпись _____ А.Н.Евдокимов

Подпись _____ А.В. Курзин
Специалист УК _____

Евдокимов Андрей Николаевич

к.х.н., доц. каф. органической химии, зав. каф. материаловедения и ТМ

Высшая школа технологии и энергетики ФГБОУВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна».

Адрес: 198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д. 4.

E-mail: eapchem@mail.ru. служ. тел. (812)3399100

Курзин Александр Вячеславович

к.х.н., доц. каф. органической химии.

Высшая школа технологии и энергетики ФГБОУВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна».

Адрес: 198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д. 4.

E-mail: zakora@mail.ru. служ. тел. (812)3399100