

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Ефрюшина Данила Дементьевича**
«Ацилирование технических лигнинов карбоновыми кислотами
(синтез, свойства, применение)», представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Проблемы комплексной переработки природного сырья и получения из него полезных продуктов путем глубокой химической переработки не теряют своей актуальности. Те компоненты природного сырья, переработка которых еще 10-15 лет назад считалась экономически не выгодной и технически сложной задачей, поэтому они и уходили в отходы, сегодня могут являться ценным сырьем для промышленности, содержащим выделяемые целлюлозные или перерабатываемые сырьевые компоненты, доступность которых (хотя бы потому, что они уже добыты, прошли первичную переработку, обогащение и доставлены к производственным площадкам) выше, чем в исходном материале. Не являются здесь исключением и технические лигнины (сульфатный и гидролизный), которые составляют до 35-45 % отходов при переработке древесины на бумагу и спирт. Но, в отличие от других видов отходов, остающихся при переработке растительного сырья, лигнины «биологически стерильны», трудно трансформируются микроорганизмами и совсем не поддаются обычной утилизации путем смешивания с почвой, органическими и пищевыми отходами и захоронения. Поэтому разработка новых способов их химической переработки для получения ценных продуктов делает **актуальными** исследования, проведенные в этой работе.

Научная новизна диссертации определяется синтезом из биополимеров - технических лигнинов, их новых ацилированных (C_2-C_{18}) производных с использованием эффективной реакционной системы на основе соответствующей карбоновой кислоты, тионилхлорида, толуола и серной кислоты, исследованием этих процессов и свойств синтезированных соединений.

Практическая значимость результатов определяется простотой аппаратного оформления, низкой температурой, высокой скоростью и высокими выходами разработанных синтезов.

Диссертация производит очень хорошее впечатление, т.к. построена по «классической» для химии древесины схеме: анализ древесного сырья (реакционные центры) → исследование реакций с модельными соединениями → исследование и оптимизация реакций с сырьем → выделение и анализ продуктов, с удачным добавлением квантовохимических компьютерных расчетов, а также современных методов инструментального исследования (ИК- и ЯМР ^{13}C -спектроскопия, термогравиметрия), **работой хорошо апробирована**, а ее основные **результаты опубликованы** в научной печати и рецензируемых журналах.

Однако, при прочтении автореферата, возникает и ряд **вопросов, замечаний**:

1. Квантовохимический расчет величины заряда на активных атомах модельных соединений не может быть «теоретическим обоснованием» выбора новой ацилирующей системы «карбоновая кислота-тионилхлорид-толуол-серная кислота», а скорее является обоснованием наличия в смеси тех или иных продуктов ацилирования. Система «карбоновая кислота-ТХ-толуол- H_2SO_4 » сложная, минимум двухфазная и синтез здесь (многостадийный), очевидно, идет в эмульсионно-суспензии с массопереносом реагентов/продуктов через фазовые границы?
2. Не понятна и фраза о расходе «...0,1 мл последней на 1 г сырья» (стр. 7) при использовании новой ацилирующей системы. Здесь речь идет о 0,1 мл H_2SO_4 или ТФУК все же используется и в новой смеси?

3. «Оптимальные» 4 ч и 40 °С (стр. 10) со сменой ацилирующей системы «карбоновая кислота-ТХ-ТФУК» на «карбоновая кислота-ТХ-толуол-Н₂SO₄» перестали быть таковыми, т.к. и количество прореагировавших ОН-групп и α уменьшились (см. данные для СЛ в табл. 3 и 4)!
4. Почему не все кислоты попали одновременно в табл. 3 и 4, ведь это затрудняет анализ результатов? Действительно, в табл. 3 есть карбоновые кислоты с С₄, С₅, С₆, С₁₀, С₁₄ и С₁₆, а в табл. 4 уже нет кислот с С₄, С₆, С₁₀, зато есть с С₂ и С₁₈. Кстати, почему ни там, ни там нет пропионовой кислоты, а в табл. 3 нет данных по ацилированию ГЛ смесью с ТФУК?
5. Кинетических закономерностей реакций ацилирования СЛ и ГЛ новой смесью, которые явно ожидаются читателем на стр. 12, вообще нет, а есть только упоминание о них для «старой» смеси с уксусной и ϵ -аминокапроновой кислотой.
6. На стр. 13-14 вместо текста можно было привести сами термограммы, как и на стр. 15-17 - изотермы адсорбции. Работа от этого только бы выиграла.
7. Как утверждения о «рыхлости» ацилированных лигнинов и их сниженной термостойкости по сравнению с исходным СЛ и, особенно ГЛ (стр. 14), соотносятся с «повышением степени сшивки матрицы адсорбента образовавшимся СН₂O» (стр. 17-18)?

Тем не менее, приведенные замечания не снижают очевидных достоинств работы, ее актуальности, научной новизны и практической значимости, а на вопросы, как надеется рецензент, диссертант ответит во время защиты.

По совокупности формальных признаков, актуальности проблемы, уровню и объему выполненных исследований, научной новизне и практической значимости результатов, достоверности обоснованности выводов, рассматриваемая работа: «Ацилирование технических лигнинов карбоновыми кислотами (синтез, свойства, применение)» удовлетворяет требованиям п.9. Постановления... № 842 и требованиям ВАК РФ, предъявляемых к кандидатским диссертациям, а ее автор: Ефрюшин Данил Дементьевич - заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.21.03- «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины».

Отзыв подготовил:

к.х.н., д.т.н., профессор кафедры «ТКМиРМ» ИФ,
ФГБОУ ВО Алтайский ГАУ



Алексей Владимирович Ишков

Контактная информация:

Адрес: 656049, г. Барнаул, пр-т Красноармейский, 98,
ФГБОУ ВО Алтайский ГАУ, каб. 154.
Телефон: +7-(385-2)-62-83-80
E-mail: alekseyyishk@rambler.ru