



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

ИРКУТСКИЙ
ИНСТИТУТ ХИМИИ
им. А.Е. ФАВОРСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИРИХ СО РАН)

ул. Фаворского, д. 1, г. Иркутск, 664033
Для телеграмм: Иркутск-33, Полимеры
Факс (395-2) 41-93-46
Телефон (395-2) 51-14-31, 42-59-00
E-mail: irk_inst_chem@irioch.irk.ru
<http://www.irkinstchem.ru>
ОКПО 03533719 ОГРН 1023801755779
ИНН/КПП 3812011770/381201001

14.11.2017 № 15327 - 05-2115-71
На № _____ от _____

Ученому секретарю
диссертационного совета
Д 212.249.07

в Сибирском государственном
университете науки и технологий
имени академика М.Ф. Решетнева

д.т.н., проф. Исаевой Е.В.

660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82

E-mail: dissovetsibgtu01@mail.ru

Рецензия на диссертацию

ОТЗЫВ
ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертационную работу
Ефрюшина Данила Дементьевича
“ АЦИЛИРОВАНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ КАРБОНОВЫМИ
КИСЛОТАМИ
(СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ)”,
представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук
по специальности 05.21.03 “Технология и оборудование
химической переработки биомассы дерева; химия древесины”

1. Актуальность темы диссертации

В настоящее время многие ресурсопотребляющие отрасли переживают этап философского переосмысления методологии переработки сырья – нефти, газа, древесины, когда на смену традиционным технологиям, начало которым положено 100 и более лет назад, неизбежно должны прийти технологии, основанные на новых принципах, с использованием новых реагентов и химикатов. В химии и химической технологии переработки древесины ахиллесовой пятой, несомненно, является переработка лигнина.

Диссертационная работа Д.Д.Ефрюшина посвящена весьма актуальной проблеме утилизации лигнина. Лигнин, являясь компонентом древесины, представляет собой наиболее трудноутилизируемый материал, образующийся при ее химической переработке на целлюлозно-бумажных и гидролизных предприятиях. С другой стороны, лигнин может выступать в роли потенциального сырьевого ресурса для синтеза новых продуктов. Автор подчеркивает, что в настоящее время отсутствуют исчерпывающие технические решения по

утилизации технических лигнинов, хотя обзор научной литературы последних лет свидетельствует о возрастающем интересе исследователей к этому сырьевому ресурсу. Особую роль в решении давно назревшей проблемы потенциально и реально может занять химическая модификация лигнина, когда данному субъекту переработки придаются новые практически важные потребительские свойства. В настоящее время предложено огромное количество методов модификации лигнина. Как один из интересных потенциальных методов модификации лигнина может стать вариант получения сложных эфиров лигнина, когда термореактивный хрупкий по своей природе лигнин превращается в столь дефицитный термопластичный материал. Проводимые ранее исследования на кафедре химической технологии (ХТ) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова (АлтГТУ) под руководством д.х.н., профессора Чемериса М.М. показали перспективность использования системы «карбоновая кислота – тионилхлорид (ТХ)–трифторуксусная кислота (ТФУК)» для получения сложных эфиров целлюлозы из целлюлозосодержащего сырья. В качестве реагентов были использованы различные карбоновые кислоты, которые, по сравнению с хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот, являются более устойчивыми и доступными соединениями. В качестве ацилирующей системы применялись смеси «алифатическая карбоновая кислота–ТХ–ТФУК» и «алифатическая аминокислота–ТХ–ТФУК». В ходе ацилирования, помимо самой целлюлозы, в реакцию вступают и другие компоненты древесного комплекса, в частности, лигнин. В связи с этим представлялся интерес расширения использования систем «карбоновая кислота–ТХ–ТФУК», а также систем, содержащих различные карбоновые кислоты и ТХ, для получения ацилированных продуктов лигнина. Данное исследование представляет определенный интерес, поскольку лигнин, согласно предварительным исследованиям, оказался более реакционноспособным по сравнению с целлюлозой и древесиной. Исходя из всего вышеуказанного, исследование Д.Д.Ефрюшина представляется весьма актуальным.

2. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Основные научные положения диссертации базируются на современных представлениях о механизме действия ацилирующих реагентов, а выводы представляют собой дальнейшее развитие и детализацию этих представлений относительно перспективной ацилирующей системы реагентов, которой является смесь карбоновой кислоты, тионилхлорида и катализатора.

3. Достоверность и новизна основных положений диссертации

В работе впервые проведены систематические исследования и предложены усовершенствованные варианты синтеза ацилированных производных лигнина путем использования смесей: «карбоновая кислота–ТХ–ТФУК», «алифатическая аминокислота–ТХ–ТФУК», «карбоновая кислота–ТХ–толуол–серная кислота», что позволило оптимизировать расход реагентов, сократить продолжительность процесса и снизить температуру реакционной смеси до 20–50 °С.

С применением теорий Эйринга и Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса (РРКМ) определены термодинамические параметры и кинетические закономерности процесса ацилирования технических лигнинов карбоновыми кислотами, подтверждающие эффективность использования предлагаемых ацилирующих систем.

На основе исследования реакции ацилирования модельных соединений лигнина и с помощью методов квантово-химического расчета (DFT, базис B3LYP/6–31G)

определены наиболее вероятные пути реакции ацилирования ОН-групп лигнина карбоновыми кислотами в присутствии тионилхлорида.

Исследованы адсорбционные свойства ацилированных лигнинов с алифатическими карбоновыми кислотами по отношению к ионам поливалентных металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+} и Th^{4+}) и органическим соединениям на примере фенола и метиленового голубого.

На основе метода термического анализа установлена зависимость термостабильности химически модифицированных лигнинов от содержания ацильных групп.

Д.Д.Ефрюшину удалось предложить простые и нетрудоемкие способы синтеза, которые позволяют получать ацилированные продукты технических лигнинов с высокими степенями превращения при относительно низких температурах (20–50 °С).

Автор показал, что данные продукты были испытаны в качестве ионоселективных адсорбентов (ионов тяжелых и радиоактивных металлов Cu^{2+} , Pb^{2+} , Th^{4+}), а также как адсорбенты для органических соединений: фенолов и катионных красителей.

В рецензируемой работе соискателем представлены результаты опытно-промышленных испытаний продуктов ацилирования технических лигнинов, где они были использованы в качестве адсорбентов на ООО «Перспектива» (г. Барнаул). Результаты опытно-промышленных испытаний показали, что технические лигнины, химически модифицированные различными карбоновыми кислотами, являются эффективными адсорбентами для извлечения из сточных вод фенола и его производных, катионных красителей, ионов поливалентных металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Th^{4+}), особенно от фенола, после чего результаты прошли экспертизу и удостоверены «ноу-хау».

В работе Д.Д.Ефрюшина использованы стандартные методы химического анализа, физические и физико-химические методы исследования (методы ИК-, ЯМР ^{13}C -спектроскопии, потенциометрии, термографии), а также методы квантовой химии (в частности метод функционала плотности, DFT).

Использование комплекса этих методов исследования обеспечивает достоверность полученных результатов и обоснованность выводов диссертационной работы. Достоверность результатов подтверждена также статистической обработкой экспериментальных данных при минимум трехкратном повторении эксперимента.

4. Оценка содержания диссертации

Рецензируемая работа построена по традиционному принципу и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка цитируемой литературы (140 источников) и приложений и изложена на 144 страницах машинописного текста, включает 18 таблиц и 27 рисунков.

Глава 1 (литературный обзор диссертации, с.14-52) содержит аналитический обзор литературы по темам: общая характеристика лигнина; химическое строение лигнина; функциональные группы лигнина; физико-химические свойства лигнина; основные промышленные (технические) лигнины; химическая модификация лигнинов; взаимодействие лигнинов с неорганическими реагентами и органическими соединениями и полимерами.

Глава 2 (методическая часть, с.53-75), в которой перечислены методы подготовки материалов и исходных реагентов; подробно описаны многочисленные методики ацилирования лигнина смесями различного состава; детально расписан химический и физико-химический анализ лигнинов и их производных, методика

проведения спектральных исследований с использованием ИК-, ЯМР C^{13} -спектроскопии, методик квантово-химических расчетов и термического анализа, а также методики испытаний свойств лигнинов по растворимости, адсорбции различных реагентов, и приведены методики синтеза модельных соединений лигнина.

Глава 3 (с.76-115) представлены характеристики синтеза ацилированных производных лигнина при обработке различными ацилирующими системами путем вовлечения в синтез алифатических и фенольных ОН-групп лигнина. В качестве отправной точки в исследовании послужили проведенные ранее исследования, что одной из эффективных ацилирующих систем древесного комплекса является система «карбоновая кислота–ТХ–ТФУК», когда, помимо целлюлозы, в реакцию вступают ОН-группы наиболее реакционно-способного компонента древесины – лигнина.

В качестве более доступного варианта ацилирующей системы автором предлагается смесь «алифатическая карбоновая кислота–тионилхлорид–толуол–серная кислота».

Замена трифторуксусной кислоты на серную кислоту и толуол позволила снизить расход реагентов. Так, например, для получения химически модифицированных продуктов лигнина с трифторуксусной кислотой необходимо 10 мл ТФУК на 1 г сырья, в то время как при синтезе с серной кислотой требуется лишь 0,1 мл последней на 1 г сырья. Помимо алифатических карбоновых кислот для процесса ацилирования соискателем испытаны замещенные карбоновые кислоты, содержащие различные функциональные группировки, такие как аминокислоты. Для синтеза ацилированных продуктов лигнина с аминокислотами была использована в качестве примера ϵ -аминокапроновая кислота, являющаяся лекарственным гемостатическим средством. Введение ацильного остатка ϵ -аминокапроновой кислоты в лигнин позволяет получать продукты с потенциальной биологической активностью.

Автором было проведено теоретическое исследование взаимодействия модельных соединений лигнина с ацилирующей системой «уксусная кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота» путем квантовохимического расчета с использованием программы PC GAMESS (Granovsky, A. A. Introduction to the Firefly [Electronic resource]/ Liverpool, 1994-2011). Для качественной оценки возможности направления реакции ацилирования рассчитаны заряды на атомах по Малликену с использованием метода теории функционала плотности (DFT) в рамках базиса B3LYP/6-31G* для фенилпропановых, сиригилпропановых и гваяцилпропановых единиц лигнина.

Квантово-химические расчеты показали, что величина заряда практически не изменяется для всех ОН-групп модельных соединений лигнина. Однако, рассчитанные ΔH реакции свидетельствуют о том, что наиболее вероятной является реакция ацилирования хлорангидридом уксусной кислоты алифатических ОН-групп в β - и γ -положении фенилпропановых единиц лигнина, т.е. реакционным центром в обсуждаемой реакции являются не наиболее распространенные в лигнине фенольные гидроксильные группы, а алифатические гидроксильные группы, количество которых существенно зависит от способа выделения лигнина из древесного комплекса. На основании полученных теоретических расчетов соискателем были реализованы синтезы ацилированных продуктов технических лигнинов с карбоновыми кислотами в среде «тионилхлорид – трифторуксусная кислота», «тионилхлорид – толуол – серная кислота» и определены оптимальные условия синтеза: продолжительность 4 ч и температура 40 °С, а также изучены особенности исследуемой реакции в зависимости от применяемой алифатической кислоты. Экспериментальные

результаты подтвердили тот факт, что сульфатный лигнин более реакционноспособен в данной реакции, чем гидролизный. Факт введения ацильных заместителей однозначно доказан как химическими методами, так и методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Исследование термической стабильности исходных и ацилированных лигнинов, показало что ацилирование приводит к снижению устойчивости ацилированных лигнинов к термоокислительной деструкции, что автор объясняет участием бензилспиртовых групп лигнина в конденсационных превращениях лигнина.

В Главе 4 (с.116-121) изложено и обсуждается изучение сорбционной способности химически модифицированных продуктов технических лигнинов по отношению к катионным красителям, фенолу, поливалентным металлам.

На стр. 122 изложено общее заключение автора по выполненной работе

Общие выводы (с. 123-124) содержат обобщение результатов диссертации в целом в виде 5 пунктов. Общие выводы диссертационной работы Д.Д.Ефрюшина представляются вполне обоснованными по представленным в предыдущей главе экспериментальным результатам.

В библиографическом списке, состоящем из 140 наименований, из них 44 зарубежные ссылки, из них 3 монографии и 41 статья, и 96 - работы отечественных авторов. Из них 35 монографий и 39 статей. В качестве ссылок использовано 3 зарубежных и 2 отечественных патента, 4 автореферата диссертаций, 6 ГОСТов и 2 ссылки на электронные ресурсы, а также 5 – на собственные публикации. Спектр публикаций от 1928 г. до 2015 г.

В приложении автором приведены Акт об использовании результатов рецензируемой диссертационной работы (*Приложение А*) и Приказ по АлтГТУ по охране тайны предложенного авторами «ноу-хау» (*Приложение Б*).

Замечания

По содержанию и оформлению диссертационной работы Д.Д.Ефрюшина возникли следующие вопросы и можно сделать замечания:

1. В диссертации говорится о различном функциональном составе применяемых препаратов лигнина, но приводятся по этому поводу только литературные данные. Функциональный анализ конкретных использованных образцов лигнина отсутствует, а ведь известно, что даже образцы одного вида лигнина могут существенно различаться по многим характеристикам в зависимости от применяемой схемы и условий подготовки образцов.
2. Считаю излишним приведение методик синтеза модельных соединений лигнина в методической части – можно было ограничиться ссылками на источник.
3. Из результатов исследования сорбционной активности ацилированных образцов можно отметить только существенное, просто уникальное улучшение этого показателя по отношению к фенолу. По остальным использованным объектам – металлам и красителям обсуждаемая активность модифицированных лигнинов оказалась на уровне исходных немодифицированных образцов лигнина. Чем автор может объяснить такие результаты?
4. Рекомендую расширить области испытаний предлагаемых модифицированных лигнинов для поиска областей, где они проявляют более высокую активность, нежели исходные лигнины, например, используя более высокую пластичность ациллигнинов.
5. Придание лигнину путем модификации свойств биологически активного вещества довольно спорно, поскольку практически невозможна

последующая его сертификация. Известно только применение сорбционных свойств гидролизного лигнина, например, полифепан

6. При общем высоком уровне оформления (дизайн диссертации производит приятное впечатление) не удалось избежать досадных описок и опечаток, повторов, например, автор использует несколько устаревшие химические термины: литр, мл.

5. Публикации, автореферат

Основные научные и практические положения диссертации достаточно полно отражены в 19 публикациях, из них 7 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, 2 статьи в изданиях, индексируемых в базе данных Web of Science и Scopus. Получено ноу-хау «Способ получения углеродсодержащих адсорбентов на основе технических лигнинов».

Автореферат как по своей структуре, так и по сути изложения материала вполне адекватно соответствует содержанию диссертации и отвечает требованиям о порядке присвоения ученых степеней и званий.

6. Заключение

В целом, диссертация представляет собой законченную работу, содержит значительное количество иллюстративного материала и таблиц, исчерпывающую библиографию по исследуемой проблеме. Оценивая рецензируемую работу в общем и целом, можно заключить, что она актуальна, соответствует современному уровню науки и техники, результаты ее достоверны. Очевиден большой личный вклад автора при постановке задач исследования, получении экспериментальных данных и разработке общих выводов. Отмеченные недостатки не снижают общей высокой оценки рецензируемой работы.

Рецензируемая работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.21.03 - «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины», а ее автор **Данил Дементьевич Ефрюшин** безусловно **заслуживает присуждения искомой ученой степени «кандидата химических наук».**

Официальный оппонент

Гоготов Алексей Федорович – доктор химических наук по специальности 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины, профессор; ведущий инженер лаборатории химии древесины ИриХ СО РАН



/Гоготов А.Ф./

тел.: +79149587062, +79021775743 e-mail: alfgoga@mail.ru

Подпись Гоготова Алексея Федоровича
заверяю:
должность



ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ

Начальник КЛЮ ИриХ СО РАН

И.О. Фамилия

С.А. Иванкина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Иркутский институт химии» Сибирского отделения Российской академии наук (ИрИХ СО РАН)

Адрес организации: 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1
тел.: (3952) 41-81-40, e-mail: irk_inst_chem@irioch.irk.ru; <http://www.irkinstchem.ru>

14.11.2017