

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию 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

Лигнин в огромных количествах накапливается в качестве отходов в целлюлозно-бумажных и гидролизных производствах и до сих пор не находит квалифицированного использования в полной мере. Актуальность исследований при создании новых высокотехнологичных методов переработки лигнина в востребованные материалы и установление их физико-химических характеристик остается очень высокой. В диссертационном исследовании Лутошкина М. А. предложено одно из эффективных направлений комплексной переработки древесного сырья, связанное с трансформацией лигнина, а также флавоноидов, продуктов вторичного метаболизма жизнедеятельности растений.

Диссертация состоит из введения (стр. 5-8), литературного обзора (стр. 9-30, ссылки 6-57), экспериментальной части (стр. 31-41, ссылки 58-72), результатов и обсуждения (стр. 42-107, ссылки 73-105), выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 129 страницах и включает 31 рисунок, 8 схем и 31 таблицу, 1 приложение, 108 библиографических ссылок на литературу, имеются самоцитирования.

Во введении сформулирована научная проблема диссертационного исследования, обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи, обоснованы научная новизна и актуальность полученных результатов.

В первой главе приведен литературный обзор современного состояния исследований по переработке лигнинов в ценные химические продукты, описаны структура, состав и методы получения и модификации лигнинов.

Во второй главе описаны характеристики материалов, современные экспериментальные и теоретические методы, использованные в работе.

Третья глава (результаты и обсуждения) включает пять разделов. Убедительно и содержательно проанализирован огромный массив полученных экспериментальных данных в разделах 3.1 – 3.4. В разделе 3.5 описано взаимодействие флавоноидов и редкоземельных металлов, однако эти результаты воспринимаются как отдельное исследование и не коррелируют с основным содержанием диссертации.

Получено ИХХТ СО РАН
28 марта 2022 г.
Вход № 2878-23-08/17

Раздел 3.1 посвящен анализу состава, строения и термохимических свойств этаноллигнинов хвойной (сосна, пихта) и лиственной (береза, осина) древесины. Проведен сравнительный анализ процессов терморазложения этаноллигнинов пихты и осины в среде воздуха и аргона. Выявлено, что сирингильные структуры лиственного лигнина термически менее устойчивы, чем гваяцильные хвойного лигнина.

Разработка нового метода сульфатирования этаноллигнина пихты нетоксичной сульфаминовой кислотой описана в разделе 3.2. Свойства продуктов сульфатирования охарактеризованы методами ИК- и ЯМР- спектроскопии, гель-проникающей хроматографией. В процессе исследования установлено, что сульфатированию подвергаются алифатические спиртовые ОН-группы макромолекул лигнинов.

В разделе 3.3 проанализированы результаты процесса теломеризации этаноллигнинов с 1,3-бутадиеном, состав и строение продуктов. В реакции теломеризации участвуют как фенольные, так и алифатические спиртовые ОН-группы, что установлено по данным ^{31}P -ЯМР- спектроскопии.

Раздел 3.4 третьей главы посвящен изучению и обсуждению состава и строения органических и углеродных гелей, полученных с использованием танинов и этаноллигнина пихты и их физико-химическим свойствам.

В разделе 3.5 проанализированы результаты изучения комплексообразования флавоноидов с ионами редкоземельных металлов и анализ полученного массива данных констант устойчивости, в том числе с использованием методов квантово-химического вычисления.

Автором впервые определены содержание и природа ОН-групп, содержащихся в хвойных и лиственных этаноллигнинах, методом ^{31}P -ЯМР через продукты фосфорилирования. На основе анализа термохимических свойств этаноллигнинов установлено, что гваяцильные фрагменты, содержащиеся в этаноллигнинах хвойной древесины, устойчивее, чем сирингильные структуры этаноллигнинов лиственных древесин.

В работе предложен новый метод сульфатирования этаноллигнина пихты с использованием экологически безопасной сульфаминовой кислоты. С помощью 2Д ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии выявлено, что сульфатированию преимущественно подвергаются спиртовые ОН - группы этаноллигнинов. Сульфатированные этаноллигнины пихты имеют большую молекулярную массу, чем исходный лигнин, по данным молекулярно-массового распределения.

Впервые проведена и изучена реакция этаноллигнинов с 1,3-бутадиеном в присутствии катализатора – комплекса диацетата палладия(II) и натриевой соли сульфатированного трифенилфосфина.

Автором диссертационного исследования предложен новый метод получения пористых ксерогелей на основе этаноллигнина и таннинов пихты, изучена их структура и состав. Показана возможность варьирования пористости и плотности ксерогелей, через вариации соотношения танин/этаноллигнин в исходной смеси.

Вычислен большой массив данных констант образования хелатных комплексов флавоноидов с редкоземельными металлами в водных растворах.

Результаты диссертационного исследования, безусловно, имеют практическую значимость и могут быть использованы для разработки новых методов получения функциональных биополимеров на основе сульфатированных древесных лигнинов, а также пористых органических и углеродных гелей из древесных полифенолов, применяемых в качестве сорбирующих и изоляционных материалов, средств адресной доставки лекарств и в других областях. Полученные термодинамические данные о комплексах флавоноидов и редкоземельных металлах, могут быть использованы для селективного разделения и концентрирования последних.

Результаты диссертационного исследования рекомендуется использовать в научных организациях, таких как национальный исследовательский Томский университет, Сибирский Федеральный Университет, Национальный исследовательский Новосибирский государственный университет, Институт катализа СО РАН, Институт проблем химико-энергетических технологий, Алтайский государственный университет и Алтайский государственный технический университет.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Эксперимент выполнен на высоком уровне с использованием современных физико-химических методов исследования: ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии, гелепроникающей хроматографии, элементного анализа, термогравиметрического анализа, сканирующей электронной микроскопии и других методов. По материалам диссертации опубликовано 8 статей в журналах, рекомендованных перечнем ВАК. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы. Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям, работа логично и последовательно изложена, аккуратно оформлена, хотя по тексту встречаются неизбежные опечатки.

По экспериментальной части диссертации имеются следующие вопросы.

1. Каковы характеристики образцов древесины использованных для выделения этаноллигнинов, в тексте диссертации они не приведены?

2. Поскольку фиксировали спектры ^{31}P -ЯМР реакционной смеси, возникает вопрос о возможном гидролизе продуктов фосфорилирования этаноллигнинов в процессе записи спектра, появлялись ли сигналы продуктов гидролиза в спектрах и если да, в какой области они наблюдались?

3. Насколько устойчивыми являются органические и полученные из них, углеродные ксерогели? Каков срок их хранения?

4. Какие растворители кроме 1,4 - диоксана можно использовать в качестве среды для сульфатирования этаноллигнинов?

5. Чем обусловлены выбор диапазона значений рН для изучения хелатирующих свойств флавоноидов и выбор полуэмпирических расчетных методов (теория функционала плотности) и псевдопотенциалов волновых функций для расчета выбранных систем?

Кроме того, есть вопросы по задачам и положениям, выносимым на защиту.

1. Не понятно, почему изучали интересные процессы и продукты из высокомолекулярных структурных компонентов – этаноллигнинов, выделенных из разных пород древесины и процесс комплексообразования низкомолекулярных экстрактивных флавоноидов, каким образом связаны эти части работы, в тексте диссертации об этом не указано.

2. На защиту вынесены 5 положений, это либо результаты изучения, либо массив данных, в положениях хотелось бы услышать, что показано или установлено из этих результатов или массива данных.

Сделанные замечания не являются принципиальными и не снижают общей высокой оценки диссертационного исследования. Поставленная цель и задачи в работе достигнуты в полной мере. Представлен большой, достоверный объем экспериментальных и теоретических данных, их грамотное обсуждение и анализ, выводы полностью соответствуют полученным результатам.

Диссертационная работа Лутошкина М.А. «Состав, строение и свойства новых функциональных материалов и металлокомплексов, полученных на основе полифенолов растительной биомассы» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу на актуальную тему, в которой на основании выполненных автором исследований решены задачи по установлению состава, строения и свойств этаноллигнинов хвойной и лиственной древесины, модифицированных путем сульфатирования сульфаминовой кислотой и каталитической теломеризацией 1,3-бутадиеном, органических и углеродных ксерогелей на основе этаноллигнинов и таннинов пихты, а также в изучении процессов взаимодействия флавоноидов с ионами редкоземельных металлов.

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., а ее автор – Лутошкин Максим Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

<p>Заведующий кафедрой органической химии Алтайского государственного университета, профессор, доктор хим. наук 656049, Барнаул, пр. Ленина, 61, АлтГУ, ИХиХФТ, тел./факс: (3852) 709189 e-mail: baz tem.asu.ru</p>	<p>Базарнова Наталья Григорьевна</p>
---	--------------------------------------

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ: начальник управления
документационного обеспечения

25.03.2022

