

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Белесова Артёма Владимировича
*«Химические взаимодействия лигнина с ионными жидкостями
на основе 1-бутил-3-метилимидазолия»,*

представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности «4.3.4. – Технологии, машины и оборудование для лесного
хозяйства и переработки древесины».

Лигнин как основной компонент крупнотоннажных отходов целлюлозно-бумажных производств является очень привлекательным объектом научных исследований. Разработка приемлемых, экономически обоснованных технологий его химической утилизации несомненно является важнейшей природоохранной задачей, практическое решение которой, к тому же, сулит значительную экономическую выгоду за счёт получения новых востребованных продуктов с высокой добавленной стоимостью. Учитывая структурную неоднородность макромолекул лигнина, и, следовательно, отсутствие унифицированного химического подхода (селективных синтетических методов) к его химической переработке в низкомолекулярные продукты, исследование химических свойств лигнина всегда представляется как неизбежное переплетение фундаментальных и прикладных научных задач и аспектов.

При выборе основного инструмента исследования соискатель сфокусировался на применении ионных жидкостей (ИЖ), которые, как известно, способны эффективно воздействовать на целостность и однородность растительного лигноцеллюлозного комплекса, в том числе – вызывая его химические превращения и модификации. Одним из продуктов такой обработки может стать лигнин, растворённый в ИЖ и затем выделенный из этого раствора без примесей целлюлозы и гемицеллюлозы – так называемый ИЖ-лигнин. Очевидно, что ИЖ-лигнин должен значительно отличаться по своим физико-химическим и химическим свойствам от нативного лигнина, однако информация о химической структуре и свойствах таких ИЖ-лигнинов имеет фрагментарный характер и не обладает прогностической силой. Поэтому **Цель работы** соискателя, заключающаяся в изучении специфики и особенностей химического воздействия ионных жидкостей на лигнин *«как основы для совершенствования новых методов переработки лигноцеллюлозной биомассы»* является **актуальной**. Среди четырёх **задач исследования**, сформулированных соискателем в развитии и обеспечении поставленной цели, обращают на себя внимание две последние задачи (пункты 3 и 4). Появление этих задач, интересных с научной точки зрения и связанных с неочевидной, но реальной возможностью прямой химической реакции между ИЖ и лигнином, указывает на научную зрелость и хорошую квалификацию соискателя как химика-органика. Поэтому с удовлетворением отмечаю несомненную новизну выбранного направления исследования через формирование указанных **задач исследования** и соглашаюсь с **научной обоснованностью** сформулированных задач.

Структура представленного автореферата является стандартной, все основные разделы, характерные для диссертационных работ подобной научной направленности, здесь присутствуют. Фактическое наполнение экспериментальным материалом каждого из пунктов – вполне достаточное для понимания новизны выполненного исследования и ознакомления с наиболее значимыми результатами, полученными соискателем.

Особо хочется отметить исключительное по своим характеристикам и возможностям приборное обеспечение выполненного исследования: трибидный масс-спектрометр высокого

разрешения Orbitrap ID-X, гибридный масс-спектрометр Q Exactive Plus, масс-спектрометр высокого разрешения TripleTOF 5600+ в сочетании с системой ВЭЖХ LC-30 Nexera, гибридный (QIT-TOF) масс-спектрометр Axima Resonance, ЯМР-спектрометр Brüker AVANCE III, ГХ-МС/МС система с тройным квадрупольным тандемным масс-анализатором GCMS-TQ8040, ГХ-МС система GC-MS QP-2010 Ultra, система термического анализа STA 449 F3 Jupiter в сочетании с квадрупольным масс-спектрометром Aeolos QMS 403 CF, система ВЭЖХ LC-20 Prominence, а также CHNS-анализатор EuroEA-3000. Вне всякого сомнения, квалифицированное применение такого современного научного хай-тек оборудования способно обеспечить решения самых сложных аналитических и исследовательских задач.

По моему мнению, наиболее интересные и важные результаты, полученные соискателем в настоящей работе, изложены в главах **«Изучение механизма взаимодействия лигнина с ионными жидкостями на примере модельных соединений»** и **«Изучение термостабильности алкилимидазолиевых ионных жидкостей и состава образующихся продуктов их термической деструкции»**. Основное здесь – изящно построенный фундамент исследования, связанный с изучением химических реакций между лигнином и имидазолиевыми ионными жидкостями. Согласно приведённым экспериментальным данным, ключевой элемент большинства наблюдаемых превращений – это термическое *in-situ* формирование карбена из имидазолиевого катиона. Все последующие реакции с модельными субстратами (с ванилином, апоцинином (ацетованилоном) и изоэвгенолом), так или иначе, происходят именно с этим карбеном, что подтверждается строением установленных продуктов. Важнейший вывод, который в явном виде не звучит в автореферате, мог бы быть сформулированным следующим образом: *диалкилимидазолиевые ионные жидкости не являются инертными реакционными средами для растворения и последующего выделения в индивидуальном виде основных компонентов лигноцеллюлозного растительного сырья и, следовательно, не могут рассматриваться в качестве удобных растворителей для существующих технологий биорефайнинга такого сырья. Применение таких растворителей для указанных целей влечёт не только разложение (и невозполнимый расход!) самой ИЖ, но и приводит к необратимым химическим модификациям нативных компонентов сырья.*

Фактическое наполнение автореферата и приведённое авторское обсуждение результатов вызвало у меня множество вопросов и дискуссионных замечаний, на части из которых хотелось бы остановиться:

- 1) **«Экспериментальная часть»** (стр. 6). Перечислен выдающийся набор научного оборудования, применённого в настоящем исследовании. Однако из текста автореферата совершенно не ясно, работал ли соискатель самостоятельно на указанных приборах или всё описанное приборное обеспечение было задействовано сторонним персоналом «вспомогательных подразделений»?
- 2) **«Структурные особенности лигнинов, выделенных с применением ионных жидкостей»** (стр. 7). Ввиду чрезмерной краткости описания проведённых исследований по выявлению структурных различий лигнинов, выделенных с применением ИЖ, а также скупости (на мой вкус) обсуждения очень сложно оценить значимость и достоверность результатов, представленных в **Таблицах 1 и 2**. Во-первых, применение каких из перечисленных соискателем в автореферате

инструментальных методов обеспечило получение результатов, представленных в этих таблицах? Во-вторых, какие данные, представленные в **Таблицах 1 и 2**, указывают на то, что «Выделение лигнина с использованием ИЖ сопровождается ... образованием углерод-углеродных связей» (цитата)? В-третьих, из каких данных следует вывод о «бóльшей однородности препаратов по сравнению с ДЛ и варьированию значений средневзвешенной молекулярной массы в диапазоне 2–4 и 7–8 кДа для препаратов, полученных с использованием $[btim]OAc$, $[btim]MeSO_4$ и $[btim]Cl$ » (цитата)? Как соотносятся значения средневзвешенной молекулярной массы ИЖ-лигнинов и образца сравнения диоксан-лигнина? В-четвёртых, из чего следует, что для ИЖ-лигнинов «характерно ... присоединение серосодержащих групп» (цитата), а, например, не замещение кислородсодержащих групп на серосодержащие? В-пятых, почему в работе не было сделано попыток описать характер серо- и азотсодержащих функций по аналогии с кислородсодержащими функциональными группами (см. данные **Таблицы 2**)? Очевидно, что владение такой информацией позволило бы обоснованно рассуждать о возможных химических реакциях между ИЖ-лигнином и собственно самой ИЖ.

- 3) «**Модификация лигнина в среде ионной жидкости**» (стр. 8). Цитата: «Наличие свободной ИЖ в препаратах ИЖ-ДЛ обусловлено донорно-акцепторными взаимодействиями катиона $btim$ с кислородсодержащими полярными группами лигнина». С точки зрения классической органической химии, химическое взаимодействие катиона (ВММ) с незаряженными «кислородсодержащими группами лигнина» трудно представить через **донорно-акцепторный** механизм: если потенциальным «донором» могут выступать атомы кислорода (за счёт своих неподелённых электронных пар), то каким образом катион ВММ может стать акцептором, чтобы образовать КОВАЛЕНТНУЮ связь, мне непонятно. Если всё-таки предположить существование взаимодействия между катионом ВММ и атомами кислорода лигнина, то речь следует вести об ион-дипольных НЕКОВАЛЕНТНЫХ взаимодействиях. Некий возможный механизм **донорно-акцепторных взаимодействий** можно было бы ожидать между бензольными фрагментами лигнина (доноры) и ароматической системой катиона ВММ (акцептор) по т.н. *обменному механизму* БЕЗ образования КОВАЛЕНТНОЙ связи между ними (фактически речь идёт о возможном π - π -стекинге).
- 4) «**Модификация лигнина в среде ионной жидкости**», стр. 9, **Рисунок 1**. Из приведённых в автореферате данных и обсуждений совершенно непонятно, какие были основания предполагать структуру катион-радикала, изображённого на данном рисунке? Если же указанная структура является гипотетической, то в тексте это должно быть однозначно оговорено.

Кроме озвученных выше вопросов, хотел бы указать два замечания:

- 5) **Актуальность**. С моей точки зрения, выражение «ионножидкостной лигнин» является некорректным, его не следует использовать как устоявшийся термин.

- б) **Практическая значимость** сформулирована довольно расплывчато, хотя, даже исходя из озвученной **Научной новизны**, можно было бы более весомо и конкретно обозначить важную практическую значимость данного исследования.

Указанные вопросы и изложенные замечания никоим образом не затрагивают существа представленной работы и Выводов, сделанных на основе полученных результатов. Тем более, не подвергают сомнению важность и значимость экспериментальных данных. Поставленные цели исследования соискателем достигнуты, сформулированные задачи решены. В ходе выполнения работы соискатель продемонстрировал высокую профессиональную квалификацию и научную зрелость, необходимые для научно-квалификационной работы. По материалам исследования опубликовано пять статей высокого качества в журналах из списка, рекомендованного ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science/Scopus, а также было сделано девять устных докладов на отечественных и международных конференциях. Следовательно, представленный материал соискателя прошёл необходимые стадии профессионального рецензирования и апробации, подтверждая необходимый научный уровень полученных результатов и их релевантность.

Таким образом, по актуальности избранной темы, обоснованности научных положений, выносимых на защиту, важности полученных результатов, их достоверности, новизне и практической значимости диссертационная работа **соответствует всем требованиям ВАК**, в частности – соответствует **требованиям пункта 9** Положения о порядке присуждения учёных степеней, а её автор, Белесов Артём Владимирович, **заслуживает присуждения** искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности «4.3.4. – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины».

Старший научный сотрудник Федерального исследовательского центра «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН), к.х.н., доцент

/А.М. Чибиряев/

630090, г. Новосибирск, пр-кт акад. Лаврентьева, д.5,
раб.тел.: 8(383)326-96-89; chibirv@catalysis.ru

06 сентября 2023 года

«Подпись с.н.с. А.М. Чибиряев

Учёный секретарь ИК СО РА