

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Белесова Артёма Владимировича «Химические взаимодействия лигнина с ионными жидкостями на основе 1-бутил-3-метилимидазолия», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 4.3.4. – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины

Диссертационная работа Белесова А.В. посвящена изучению химических взаимодействий биополимера лигнина с ионными жидкостями на основе катионов 1-бутил-3-метилимидазолия для обоснования и совершенствования новых методов переработки лигноцеллюлозной биомассы.

Как указано в характеристике структуры и объема работы, диссертация изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 51 рисунок и 33 таблицы, список цитируемой литературы составляет 126 источников. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, 3-х глав, выводов и списка цитируемой литературы.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова» в рамках государственного задания Минобрнауки РФ № 0793-2020-0007, а также при финансовой поддержке гранта РФФИ «Аспиранты» №20-33-90153.

Актуальность темы диссертационного исследования.

Растительные полимеры, включая лигнин и полисахариды, являются перспективными сырьевыми источниками для получения разнообразных продуктов и материалов на основе технологий биорефайнинга основных компонентов биомассы дерева и иных одревесневших частей растений. Современные технологические процессы переработки растительной биомассы должны базироваться на принципах «зеленой химии», что предполагает использование реагентов, не оказывающих негативного влияния на окружающую среду и исключают образование токсичных твердых и жидких отходов. В XXI веке наметилась тенденция к использованию так называемых «зеленых» растворителей, среди которых одними из перспективных являются

ионные жидкости, представляющие собой жидкие при комнатной температуре или легкоплавкие органические соли. Термостабильность, низкое давление паров, негорючесть позволяют рассматривать ионные жидкости в качестве перспективных реагентов для создания новых экологически безопасных химических технологий. Следует отметить, что ионные жидкости способны реагировать с биополимерами, в том числе и лигнинами, вызывая их химическую трансформацию. Однако закономерности химических реакций, приводящих к модификации лигнинов, в настоящее время остаются малоисследованными, что обуславливает необходимость проведения новых исследований по изучению трансформации лигнина под действием ионных жидкостей, а также структуры и свойств модифицированных лигнинов. В связи с вышеизложенным представленная на отзыв работа, безусловно, актуальна и находится в тренде современных научных и научно-практических задач.

Степень обоснованности научных положений, выводов и заключений, сформулированных в диссертации.

Автором диссертационной работы выполнен значительный объем экспериментальных исследований, что послужило доказательной базой для получения достоверных новых научных результатов и обоснованных выводов. В работе преимущественно использованы современные физико-химические методы исследования.

Научные положения, выводы и заключения, сформулированные в диссертации Белесова А.В., являются в полной мере обоснованными.

Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций.

Диссертационная работа Белесова А.В. содержит значительный объем исследовательского материала, достоверность и новизна которого не вызывает сомнений, поскольку он базируется на использовании комплекса инструментальных методов анализа, а также современного программного обеспечения этих методов. Для решения исследовательских задач использован широкий набор научного оборудования, в том числе трибидный масс-спектрометр высокого разрешения Orbitrap ID-X (Thermo Scientific, США), масс-спектрометр высокого разрешения TripleTOF 5600+ (AB Sciex, Канада) в сочетании с системой ВЭЖХ LC-30 Nexera (Shimadzu, Япония); ЯМР

спектрометр AVANCE III (Bruker, Ettlingen, Германия); ГХ-МС/МС система с тройным квадрупольным тандемным масс-анализатором GCMS-TQ8040 (Shimadzu, Япония), система термического анализа STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия) в сочетании с квадрупольным масс-спектрометром Aeolos QMS 403 CF (Netzsch, Selb, Германия); система ВЭЖХ LC-20 Prominence (Shimadzu, Япония), СНNS-анализатор EuroEA-3000 (EuroVector, Италия) и др.

В результате выполнения работы получены новые научные сведения. Так, впервые доказано ковалентное связывание различных функциональных групп лигнина с катионом 1-бутил-3-метилимидазолия в процессе выделения лигнина из растительного сырья путём полного растворения древесины в рассмотренных ионных жидкостях. Установлено влияние условий обработки на ковалентное связывание лигнина и его модельных соединений с катионом 1-бутил-3-метилимидазолия и продуктами его термической деструкции.

Существенное внимание уделено масс-спектрометрии, с помощью которой предложены новые подходы к поиску и идентификации азотсодержащих продуктов взаимодействия лигнина с ионными жидкостями. Это позволяет говорить о возможности применения полученных в работе результатов в научно-исследовательской практике для дальнейшего развития методологии масс-спектрометрических методов исследования и анализа природных и технических лигнинов.

Достоверность, новизна и корректность полученных в диссертационной работе результатов подтверждаются апробацией на международных и российских конференциях с публикацией 12 тезисов докладов.

Практическая значимость полученных результатов.

Полученные в диссертационной работе результаты могут быть рекомендованы к использованию для дальнейшего развития перспективных экологически безопасных технологий переработки возобновляемого растительного сырья с применением ионных жидкостей как «зеленых» растворителей.

Соответствие диссертации и автореферата требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней.

Диссертационная работа Белесова А.В. «Химические взаимодействия лигнина с ионными жидкостями на основе 1-бутил-3-метилимидазолия»

соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Работа соответствует паспорту специальности 4.3.4. – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины: Химия, физикохимия и биохимия основных компонентов биомассы дерева и иных одревесневших частей растений, композиты, продукты лесохимической переработки.

Личный вклад соискателя в разработку научной проблемы, репрезентативность эмпирического материала.

Личный вклад соискателя не вызывает сомнений. Автором проведена экспериментальная работа, обработка, анализ и обобщение полученных результатов, подготовка полученных результатов к публикации. Основной объём исследований по теме диссертации выполнен автором лично.

Оценка содержания работы, ее завершенности, публикаций автора.

Автором сформулировано 4 основные задачи, решение которых позволило достичь поставленную цель. На защиту вынесено 4 положения. По результатам диссертационной работы сформулировано пять выводов. Их содержание свидетельствует о завершенности работы.

В литературном обзоре дана общая характеристика основных компонентов растительного сырья, рассмотрены технологии его переработки. Убедительно показана возможность использования ионных жидкостей в качестве растворителей лигноцеллюлозных материалов. Кроме того, рассмотрен вопрос фракционирования лигноцеллюлозного сырья с применением ионных жидкостей и их взаимодействия с растительными биополимерами. Завершает обзор литературы обоснование актуальных и имеющих научный и практический интерес вопросов, которым и посвящена данная работа.

В экспериментальной части работы подробно описаны использованные методы исследования, основным объектом служила еловая древесина *Picea Abies*. Указано использованное оборудование и программное обеспечение.

Три последующие главы составляют основную результативную часть работы. Получены новые оригинальные сведения, которые можно рассматривать как вклад в разработку научных основ экологически безопасных технологий

переработки и исследования возобновляемого растительного сырья с применением ионных жидкостей.

В целом, изучены химические взаимодействия лигнина с ионными жидкостями на основе катионов 1-бутил-3-метилимидазолия. Установлено, что фракционирование древесины с использованием ионных жидкостей на основе катиона 1-бутил-3-метилимидазолия сопровождается значительными химическими превращениями лигнина. Получены новые данные, представляющие интерес для химии лигнина в целом. Так, установлены структурно-химические трансформации лигнина при воздействии на него ионных жидкостей с учетом того, что лигнин является полифункциональным биополимером, для которого характерно большое разнообразие связей и возможно протекание как реакций деполимеризации, так и конденсации.

В соответствии с поставленными задачами разработаны подходы к характеристике азотсодержащих продуктов взаимодействия лигнина с ионными жидкостями в полученных препаратах. Изучена термическая стабильность ионных жидкостей и идентифицированы образующиеся продукты термической деструкции, охарактеризована их возможную роль в химических превращениях лигнина.

Заслуживает особого внимания результат использования масс-спектрометрии МАЛДИ для обнаружения азотсодержащих мономерных и олигомерных соединений в составе технических лигнинов, получаемых с использованием в качестве растворителей ионных жидкостей на основе диалкилимидазолия. Рекомендация по использованию предложенного подхода для экспрессного контроля в технологиях биорефайнинга с применением ионных жидкостей, по всей вероятности, может иметь перспективу практического внедрения.

Основные научные и практические положения диссертации в достаточной мере отражены в публикациях, в том числе в 5-ти статьях, опубликованных в журналах, входящих в реферативные базы научного цитирования Scopus и Web of Science, а также в сборниках тезисов докладов международных и всероссийских конференций.

Замечания и вопросы

1) Считаю, что первым выводом диссертации должен быть обобщающий итог достигнутых в работе наиболее важных результатов, желательно без использования сокращений и обозначений.

2) Имеются вопросы по условиям отбора исследовательского материала. В экспериментальной части не указано количество отобранных деревьев, и какие части этих деревьев (ветки, корни, ствол?) были выбраны для проведения исследований. Приведенные количественные данные по содержанию полисахаридов, целлюлозы и лигнина являются, по-видимому, усредненными, но не ясно, либо по количеству образцов исходного сырья, либо по количеству определений.

3) Количественная характеристика различных функциональных групп занимает в работе существенное место, но не указаны конкретные методы их определения. Не ясно, использованы ли классические методы функционального анализа, принятые в химии древесины: В разделе 2.4.2 отмечено, что для определения различных типов гидроксильных групп использовали метод ^{31}P -ЯМР, и приводится ссылка на работу [123] (Ralph et al., 1994). Однако эта работа не является методическим пособием.

4) В предоставленной на отзыв диссертационной работе есть нарушения по количеству страниц (в тексте указано число страниц 134, в автореферате 135, фактически – 136). Кроме того, список литературы составляет 127 наименований, тогда как в тексте указано число 126. Ссылка на источник 127 дана на стр. 44.

5) В списке определений, обозначений и сокращений (стр. 5) при использовании англоязычной аббревиатуры следовало бы кроме перевода на русский язык привести исходное название на английском языке (например, для HSQC или DBE). Несмотря на известность терминов, полагаю, что этот момент в квалификационной работе нужно было учесть.

Высказанные замечания не влияют на общее положительное впечатление от представленной диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа Белесова Артема Владимировича «Химические взаимодействия лигнина с ионными жидкостями на основе 1-бутил-3-

метилимидазолия» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой методами масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР были изучены химические взаимодействия между катионом 1-бутил-3-метилимидазолия и функциональными группами лигнина, что позволит решить важную техническую задачу – разработку научных основ экологически безопасных технологий переработки и исследования основных компонентов биомассы дерева с применением ионных жидкостей. Диссертационная работа по своему содержанию, актуальности, новизне, теоретической и практической значимости полученных результатов соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями и дополнениями), а ее автор Белесов Артем Владимирович заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 4.3.4. – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины.

Кочева Людмила Сергеевна
доктор химических наук, (05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины)
старший научный сотрудник,
ведущий научный сотрудник
лаборатории технологии минерального сырья
Институт геологии Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук имени академика Н. П. Юшкина».
Контактная информация:
167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 54
Тел. 8(8212) 24-54-16
E-mail: lskocheva@geo.komi.sc.ru

