

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д24.2.385.02, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САНКТ-
ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ПРОМЫШЛЕННЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА» МИНОБРНАУКИ РФ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 21.09.2023 № 5

О присуждении Сыпаловой Юлии Александровне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Исследование структурных особенностей лигнинов высших растений методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса» по специальности 4.3.4. – «Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины» принята к защите 22 июня 2023 г. (протокол заседания № 3) диссертационным советом Д 24.2.385.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» Минобрнауки РФ, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д. 4, приказ № 1152/нк от 12 октября 2022 г.

Соискатель Сыпалова Юлия Александровна, 14 марта 1997 года рождения, в 2019 году соискатель окончила специалитет, а в 2022 году – аспирантуру федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова».

Работает младшим научным сотрудником в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова», Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова», Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – кандидат химических наук, Кожевников Александр Юрьевич, заместитель директора Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова».

Официальные оппоненты:

Тарабанько Валерий Евгеньевич, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования материалов института химии и химической технологии федерального

государственного бюджетного научного учреждения Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»;

Бровко Ольга Степановна, кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории химии растительных биополимеров федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лавёрова Уральского отделения Российской академии наук»,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук», г. Сыктывкар, в своем положительном отзыве, утвержденным директором ФИЦ Коми НЦ УрО РАН д.б.н. Дёгтевой С.В. и подготовленным ведущим научным сотрудником лаборатории миграции радионуклидов и радиохимии Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН д.х.н., профессором Кармановым А.П. и заведующим отделом радиозэкологии Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, к.б.н. Раскошей О.В., указала, что диссертационная работа Сыпаловой Ю.А. является законченной научно-квалификационной работой, содержащей новое решение актуальной научной задачи – изучение структурных особенностей лигнинов древесных и недревесных растений методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса, а её автор Сыпалова Ю.А. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 4.3.4. – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины.

Соискатель имеет 22 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации опубликовано 10 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 4 работы. Наиболее значимые публикации по теме диссертации:

1. Шестаков, С.Л. Совершенствование методики определения гидроксильных групп лигнина методом ЯМР-спектроскопии / С.Л. Шестаков, Д.С. Косяков, А.Ю. Кожевников, Н.В. Ульяновский, Ю.А. Попова // Химия растительного сырья. – 2017. – № 2. – С. 81 – 88.

2. Попова, Ю.А. Сравнительный анализ лигнинов различных растительных форм с применением спектроскопии ³¹P-ЯМР / Ю.А. Попова, С.Л. Шестаков, А.Ю. Кожевников и др. // Химия растительного сырья. – 2019. – № 4. – С. 57 – 64.

3. Shestakov S.L. The study of water sorption with hydrolysis lignin by solid-state NMR spectroscopy / S.L. Shestakov, Yu.A. Popova, A.Yu. Kozhevnikov, D.S. Kosyakov, S.A. Sypalov // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2019. – Vol. 21. – P. 325 – 331.

4. Popova, Y.A. Comprehensive analysis of the chemical structure of lignin from raspberry stalks (*Rubusidaeus* L.) / Y.A. Popova, S.L. Shestakov, A.V. Belesov, I.I. Pikovskoi, A.Y. Kozhevnikov // International Journal of Biological Macromolecules. – 2020. – Vol. 164. – P. 3814-3822.

На диссертацию и автореферат поступило 6 отзывов. Все положительные.

Отзывы без замечаний от:

Лазарева М.А., к.х.н., руководителя центра по разработке новых продуктов и технологий АО «Управляющая компания Биохимического холдинга «Оргхим»;

Кострюкова С.Г., к.х.н., заведующего кафедрой органической химии Института наукоёмких технологий и новых материалов ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва».

Также поступили положительные отзывы, содержащие следующие замечания:

В отзыве к.х.н., старшего научного сотрудника ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН Зубова И.Н.: Из текста автореферата не понятно, почему в качестве препаратов лигнина использовали именно ДЛ? А также какова степень извлечения лигнина относительно исходного содержания в сырье? Насколько справедлива экстраполяция характеристик выделенной фракции ДЛ на лигнин в целом? Почему сорбционные свойства выделенных препаратов ДЛ изучались именно по отношению к парам воды?

В отзыве к.х.н., ведущего научного сотрудника Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН Белого В.А.: 1. Усовершенствованный подход автора к ^{31}P ЯМР функциональному анализу безусловно является важным прикладным результатом работы. Но возникает сомнение в применимости предлагаемых автором условий снятия спектров ЯМР на приборах с меньшей рабочей частотой. 2. Автору следовало бы привести сравнение метрологических характеристик исходной и улучшенной ЯМР методики функционального анализа лигнина на ^{31}P , такие как значения «сигнал/шум», погрешность, порог чувствительности. 3. Замечания к разделу 2: на диаграммах количественные данные приводятся без указания статистических показателей, что ставит под сомнение надежность выводов по различиям. 4. На мой взгляд выходы препаратов лигнинов при выделении также являются важным критерием, который желательно учитывать при обсуждении перспектив использования наряду с химическими характеристиками, приводимыми автором. 5. В завершении раздела 2 автор, к сожалению, не прокомментировала упомянутые выше молекулярно-массовые характеристики препаратов ДЛ с точки зрения потенциальной валоризации лигнинов. 6. В разделе изучения сорбционных свойств лигнинов методом твердотельной ЯМР из представленного в автореферате остается непонятным при какой относительной влажности проведён расчет распределения сорбированной воды на разных фрагментах лигнина (табл.4). Хотелось бы узнать при каких значениях влажности наступает насыщение активных центров сорбции и увидеть соответствующие зависимости. На мой взгляд смелые предположения автора в этом разделе работы должны быть подкреплены дополнительными методами, такими как ИК и термогравиметрия.

В отзыве д.х.н., профессора, зав. кафедрой органической химии ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет» Базарновой Н.Г.: Принципиальных замечаний по автореферату не имеется, однако хотелось бы понять: смысл словосочетания в выводе 3.3 «...препараты лигнинов содержат

остаточные углеводы, связанные со структурой.»; насколько необходима информация по молекулярно-массовым характеристикам и полидисперсности лигнинов в ЯМР-исследованиях?

В отзыве к.х.н., старшего научного сотрудника, ведущего инженера лаборатории Лесохимии НИИ химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского Кушнир С.Р.: На основании полученного массива экспериментальных данных автором предложены возможные направления переработки лигнина из конкретных видов растительного сырья, но дело в том, что автор исследовал лигнин Пеппера (диоксанлигнин), т.е. лигнин, выделенный в сравнительно мягких условиях. Но для практического использования полученных данных желательным было бы исследовать функциональные характеристики технического лигнина и на основе этих данных предложить направления его переработки.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что они являются компетентными специалистами в области химии и физико-химии основных компонентов биомассы дерева. Ведущая организация является комплексным академическим учреждением занимающееся проведением фундаментальных исследований в различных областях науки, включая рациональное использование природных ресурсов и основных компонентов биомассы дерева. Сотрудники имеют большое количество публикаций по тематике диссертационного исследования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработаны критерии оценки структурных особенностей макромолекулы лигнина на примере диоксанлигнина, а также подход к изучению сорбционных свойств лигнина методом твердотельной ЯМР-спектроскопии.

Предложен усовершенствованный подход к анализу функциональных групп лигнина методом ^{31}P ЯМР, позволивший снизить время проведения эксперимента со соизмеримыми параметрами по известной методике.

Доказаны различия и сходства структурных особенностей диоксанлигнина различного происхождения.

Введена в научный оборот база данных о количестве различных типов связей и структур для 18 препаратов диоксанлигнина.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана востребованность изучения структурных особенностей малоизмененных лигнинов различного биологического происхождения с целью выявления конкретных сходств и различий как между индивидуальными породами, так и между семействами,

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс методов спектроскопии ядерного магнитного резонанса для анализа структурных особенностей лигнина, а также его сорбционных свойств по отношению к парам воды.

изложены методические основы анализа распределения молекул воды по центрам гидратации в макромолекулах лигнина с применением твердотельной ЯМР-спектроскопии,

раскрыта возможность учета функционально-группового состава лигнинов при разработке способов его применения

изучено влияние влагосодержания лигнина на ширину линий и разрешение спектров ЯМР твердого тела,

проведена модернизация подхода к определению гидроксильных групп лигнина методом ^{31}P ЯМР спектроскопии, что позволило снизить продолжительность регистрации спектра в 17 раз.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Разработана и внедрена база данных «Количественная оценка структурных фрагментов лигнинов различных растений методом двумерной спектроскопии ЯМР» № 2022622059 от 17.08.2022, которая используется при практическом подборе сырья для получения новых функциональных продуктов на основе лигнина,

Определены приоритетные центры сорбции воды в макромолекулах лигнина, проведен анализ количественного распределения молекул сорбата по структурным фрагментам лигнина, что является одной из главных характеристик для продуктов на основе лигнина,

Представлены возможные перспективные пути использования лигнина из конкретных видов растительного сырья на основании анализа их структурного и функционально-группового состава.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Для экспериментальных работ результаты получены на современном оборудовании и сертифицированных измерительных приборах, методами качественного и количественного анализа с применением высокочувствительных инструментальных методов путем многократных измерений и статистической постобработки;

Теория построена на известных проверяемых фактах, согласуется с экспериментальными данными;

Идея базируется на анализе современных подходов и методов изучения структуры и свойств лигнинов различного биологического происхождения;

Использованы сравнения авторских данных и сведений, полученных ранее по тематике диссертации, представленных в литературных источниках

Установлено количественное и качественное совпадение авторских результатов исследований с данными, представленными в независимых источниках по данной тематике;

Использованы современные методики сбора и обработки исходной информации.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в постановке цели и задач исследования, обосновании актуальности исследования, выполнении экспериментальных и расчетных работ, обработке и интерпретации результатов, формулировании выводов, в подготовке публикаций, участии в конференциях и научно-исследовательских работах.

В ходе защиты диссертации были заданы вопросы и сделаны критические замечания. Соискатель Сыпалова Ю.А. ответила на вопросы, задаваемые в ходе заседания, привела собственную аргументацию и согласилась с замечаниями.

На заседании 21 сентября 2023 г. диссертационный совет принял решение

за реализацию актуальной научной задачи, связанной с изучением особенностей структурной организации лигнинов различных растений и оценке их сорбционных свойств, имеющей важное значение для развития химии, физикохимии основных компонентов биомассы дерева и иных одревесневших частей растений, что соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями и дополнениями), присудить Сыпаловой Ю.А. ученую степень кандидата химических наук по специальности 4.3.4. – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 15 по специальности рассматриваемой диссертации (7 – химических наук), участвовавших в заседании, из 17 человек, входящих в состав совета, проголосовали:

За 15, против нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор

Куров В.С.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор

Махотина Л.Г.

21 сентября 2023 г.