

В Диссертационный совет 24.2.385.02
при Федеральном государственном
бюджетном образовательном
учреждении высшего образования
«Санкт-Петербургский
государственный университет
промышленных технологий и дизайна»

ОТЗЫВ

официального оппонента Бровко Ольги Степановны

на диссертационную работу

Сыпаловой Юлии Александровны

**«Исследование структурных особенностей лигнинов высших растений
методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса»,**

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

1. Актуальность темы диссертационной работы

Задача по биорефайнингу древесины, которая предполагает максимальное комплексное использование всех компонентов древесины, является безусловно актуальной. Полное использование лигнина в качестве сырья для получения полезных соединений вряд ли достижимо, но частичная его переработка представляется важной и актуальной. Лигнины различных видов растений обладают специфичными структурными особенностями. Изучение структурных особенностей лигнинов различных растений способствует развитию технологий их переработки. При этом исследование строения лигнинов невозможно без применения современных инструментальных методов анализа, одним из которых является спектроскопия ядерного магнитного резонанса. Применение данного метода для решения задач диссертационного исследования является актуальным и оправданным. В настоящее время в литературе крайне мало исследований лигнина с применением метода твердотельной спектроскопии ЯМР, применение которого в этой работе позволило изучить процессы сорбции воды лигнином и определить соотношение молекул сорбата для различных структурных фрагментов сорбента.

2. Научная новизна исследований и полученных результатов

Научная новизна диссертационного исследования заключается в использовании метода твердотельной ЯМР-спектроскопии для изучения сорбционных свойств лигнинов, в результате чего определены активные центры

сорбции, а также количественное распределение молекул сорбата по структуре лигнина. Изучены особенности структурной организации лигнинов различных растений, предложены критерии оценки структурных особенностей лигнина и создана база данных о количестве различных типов связей и структур для 18 препаратов лигнина. Выявлены различия функционального и фрагментного состава лигнинов в зависимости от вида и семейства, к которому принадлежит растение.

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

Степень обоснованности и достоверность научных положений и выводов подтверждается значительным числом проанализированных автором литературных источников (185 источников, подавляющее большинство из которых входят в международные базы научных работ). Также высокое качество работы подтверждается наличием публикаций в журналах, индексируемых в базе данных *Web of Science*. Достоверность результатов диссертационного исследования подтверждается достаточным количеством и высокой сходимостью экспериментальных результатов, а также современными методами исследования, которые соответствуют цели работы и поставленным задачам. Сформулированные в тексте диссертации научные положения и выводы основаны на фактических данных, продемонстрированных в приведенных таблицах и рисунках. Анализ полученных данных и интерпретация результатов проведены с использованием современных методов обработки информации, с использованием современного программного обеспечения и программной обработки спектральных данных.

4. Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы

Теоретическая значимость работы обусловлена исследованием процессов сорбции лигнинов хвойной и лиственной древесины в результате чего определены активные центры сорбции в макромолекуле лигнина и количественное распределение молекул сорбата по структуре лигнина. Изучено влияние структурных особенностей различных лигнинов на их физико-химические свойства. Создан массив данных, включающий новую информацию для структурных профилей 18 препаратов диоксанлигнинов, выделенных из растений различного биологического происхождения. Отмечена структурная вариабельность

лигнинов не только между разными видами растений, но и в зависимости от семейства, к которому принадлежит растение.

Полученные результаты по структурным особенностям различных пород древесины оформлены в качестве РИД (базы данных), что свидетельствует о **практической значимости** исследования, полученные результаты могут быть применены при практическом использовании лигнина для вторичной переработки. На основании полученного массива структурной информации проанализированы перспективные способы валоризации лигнина в вопросах комплексного использования всех компонентов биомассы, что является рекомендацией к практическому использованию полученных в ходе диссертационного исследования результатов.

В ходе выполнения диссертационного исследования было осуществлено усовершенствование подхода к анализу функциональных групп лигнина методом ^{31}P ЯМР. Показана целесообразность замены пиридина-d5 в смеси растворителей на его недеийтерированный аналог, что позволило снизить себестоимость одного эксперимента более чем в 25 раз. Оптимизация параметров регистрации спектров ^{31}P ЯМР позволила также снизить время записи одного спектра в 17 раз без потери качества результата, что подтверждено вычислением отношения «сигнал/шум» в спектрах, что также свидетельствует о **практической значимости** выполненного исследования.

5. Оценка содержания диссертации

Диссертационное исследование Сыпаловой Ю.А. изложено на 124 страницах машинописного текста, включающих 32 рисунка и 17 таблиц, библиографический список включает 185 наименований цитируемых работ. Работа включает в себя введение, аналитический обзор литературы, методическую часть, экспериментальную часть из трех глав, где представлены результаты и их обсуждения, выводы, список использованной литературы.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна, а также теоретическая и практическая значимость выполненных исследований.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, где рассмотрены компоненты лигноцеллюлозной биомассы, проанализированы

особенности химической структуры лигнина в части фрагментного и функционально-группового состава. Рассмотрены методы извлечения и анализа препаратов лигнина. Отмечены некоторые физические свойства лигнина, а также оценено современное состояние технологии переработки лигнина во вторичные продукты.

Во второй главе рассмотрены методы исследования и объекты исследования. Приведены основные приемы работы, а также характеристика объектов исследования.

Экспериментальная часть содержит результаты исследований и их обсуждение и изложена в трёх главах.

1) Совершенствование подхода к анализу функциональных групп лигнина методом ^{31}P ЯМР спектроскопии. Подобраны оптимальные условия проведения эксперимента по определению функционального состава лигнинов методом фосфитилирования лигнина. Подобраны и обоснованы параметры длительности импульса, массы образца, число накоплений, использование различных растворителей. Подход апробирован на модельных соединениях лигнина, после чего экстраполирован и проверен на реальных образцах различных лигнинов.

2) Структурные особенности лигнинов древесных и недревесных растений. Изучено структурное разнообразие 18 образцов лигнинов, выделенных из различных растений. Выявлены некоторые различия и сходства в структурах, как между индивидуальными породами, так и между семействами. В частности, для лигнинов семейств Розовые и Буковые, характерно преобладание С5-замещенных структурных звеньев в их составе. Общее содержание гидроксильных групп, в частности фенольных, преобладает в ДЛ травянистых растений. Соотношение структур резинола и фенилкумарана составило 1:3 для ДЛ хвойных пород и 3:1 для ДЛ лиственных пород. Для ДЛ травянистых растений количество этих структур примерно одинаковое. Обнаружено присутствие во всех препаратах фрагментов кетонов Гибберта. Для представителей семейства Буковые количество этих структур оказалось наименьшим, что говорит о более устойчивой структуре лигнинов данного семейства. Обнаружено, что все исследуемые препараты лигнинов содержат остаточные углеводы, связанные со структурой. Установлено

присутствие фенилгликозидных связей, сложных эфиров глюкуроновой кислоты и бензиловых эфиров. Наибольшую долю связей лигнин-углевод составили бензиловые эфиры. Показаны возможные пути валоризации лигнина в зависимости от его структурных особенностей.

3) Изучение сорбционных свойств лигнинов методом твердотельной ЯМР спектроскопии. Проведено изучение процессов сорбции паров воды лигнином и, в частности, распределения сорбата по центрам сорбции в макромолекуле лигнинов березы повислой (*Bétula pendula*) и ели обыкновенной (*Picea abies*) как наиболее типичных представителей лиственных и хвойных пород древесины. Обнаружено, что лигнин березы сорбирует пары воды более активно. Это объяснено тем, что молекула лигнина березы, по сравнению с молекулой лигнина ели, содержит почти в 2 раза больше ОН-групп сиригильного типа, которые являются минорными для лигнина ели. Определено, что для лигнина березы 68 % всей сорбированной воды приходится на ароматическую часть и 32 % на алифатическую. Для лигнина ели 59 % всей сорбированной воды приходится на ароматическую часть лигнина и 41 % на алифатическую.

6. Замечания по диссертационной работе

1. Чем обусловлен выбор воды в качестве сорбата при изучении сорбционных свойств лигнинов? Каково дальнейшее применение выполненных в этом направлении исследований?
2. Как, по мнению автора, влияет возраст и место произрастания растительного сырья, используемого для выделения лигнинов, на его структурные характеристики и сорбционные свойства?
3. Какова повторяемость выделения диоксанлигнина из каждого вида растительного сырья и соответственно воспроизводимость полученных в работе структурных и сорбционных характеристик выделенных лигнинов?
4. Каков механизм сорбции, и какими связями обусловлен процесс связывания воды по различным центрам гидратации в макромолекуле лигнина?
5. На с. 14 (рис. 4) и с. 26 (рис. 10) автор приводит формулу фенилпропановой единицы лигнина, в которой нумерация атомов углерода в бензольном кольце осуществлена против часовой стрелки, что противоречит правилам органической химии (правильная нумерация отображена автором на рис. 15, с.44).

6. На с. 13 диссертационной работы автор утверждает, что лигнин является отходом ЦБП и используется только в качестве топлива для производства энергии при этом лигносульфонаты, получаемые при в качестве побочного продукта при сульфитном (бисульфитном) способе делигнификации, находят широкое применение в различных отраслях промышленности.

7. Соответствие автореферата основным положениям диссертации.

Представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук работа представляет собой завершённое научное исследование, отвечающее заявленной 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.

Сделанные по работе общие выводы соответствуют поставленным задачам и полученным результатам. Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание диссертации.

8. Подтверждение опубликованных основных результатов диссертации в научной печати

По материалам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, входящих в базы данных *Web of Science* и *Scopus*, а также 5 тезисов докладов. Получено 1 свидетельство об интеллектуальной собственности. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на международных научных конференциях: «Физикохимия растительных полимеров» (г. Архангельск, 2017, 2019, 2021 г.); «Magnetic resonance and its applications. Spinus» (г. Санкт-Петербург, 2019, 2021 г.).

9. Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней

Считаю, что по актуальности, практической значимости, научной новизне и профессиональному уровню выполненное исследование представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение 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.

Диссертационная работа соответствует требованиям по п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Сыпалова Юлия Александровна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 4.3.4. – «Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины».

Официальный оппонент:

Бровко Ольга Степановна,

кандидат химических наук (специальность

02.00.04 «Физическая химия»), доцент по специальности,

ведущий научный сотрудник лаборатории химии растительных

биополимеров ФГБУН Федеральный

исследовательский центр комплексного изучения

Арктики им. академика Н.П. Лавёрова УрО РАН,

E-mail: brovko-olga@rambler.ru

_____ (дата)

_____ (подпись)

Подпись Бровко О.С. заверяю:

Болотов Иван Николаевич, директор

ФИЦКИА УрО РАН

_____ (дата)

_____ (подпись)

163020, Архангельск. пр. Никольский, 20

Тел./факс: (8182)287636

E-mail: dirnauka@fciarctic.ru