

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 №6

О присуждении Белесову Артёму Владимировичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Химические взаимодействия лигнина с ионными жидкостями на основе 1-бутил-3-метилимидазолия» по специальности 4.3.4. – «Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины» принята к защите 22 июня 2023 г. (протокол заседания № 4) 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 Белесов Артём Владимирович, 1 марта 1996 года рождения,

В 2019 году соискатель окончил специалитет, а в 2022 аспирантуру в федеральном государственном автономном образовательном учреждении 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, доцент, Косяков Дмитрий Сергеевич, директор Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова».

Официальные оппоненты:

Новоселов Николай Петрович, доктор химических наук, профессор, директор института прикладной химии и экологии, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии федерального государственного бюджетного образовательного

учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»;

Кочева Людмила Сергеевна, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник лаборатории технологии минерального сырья института геологии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук имени академика Н.П. Юшкина»,
дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова», г. Санкт-Петербург в своем положительном отзыве, утвержденном проректором по научной и международной деятельности, к.с.н, доцентом Добровольским А.А. и профессором кафедры Технологии лесохимических продуктов, химии древесины и биотехнологии института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности, д.х.н Ведерниковым Д.Н., указала, что диссертационная работа является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение поиска альтернативных способов химической переработки растительной биомассы, имеющей значение для развития химии и физико-химии глубокой переработки древесины, соответствует требованиям п 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями и дополнениями), а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 4.3.4. – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины.

Соискатель имеет 23 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации опубликовано 17 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 5 работ. Наиболее значимые публикации по теме диссертации:

1. Ладесов А. В., **Белесов А. В.**, Кузнецова М. В., Почтовалова А. С., Малков А. В., Шестаков С. Л., Косяков Д. С. Фракционирование древесины с применением бинарного растворителя ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия– диметилсульфоксид // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91. № 4. – С. 594–601.

2. **Белесов А. В.**, Ладесов А. В., Покрышкин С. А., Косяков Д. С. Изучение состава летучих побочных продуктов, образующихся при растворении древесины в ионных жидкостях на основе 1-бутил-3-метилимидазолия // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т. 94. № 3. – С. 353–362.

3. **Белесов А. В.**, Аникеенко Е. А., Фалёва А. В., Ульяновский Н. В., Косяков Д. С. Изучение азотсодержащих продуктов взаимодействия катиона 1-бутил-3-метилимидазолия с лигнином методом масс-спектрометрии МАЛДИ // Масс-спектрометрия. – 2022. – Т. 9. № 2. – С. 110–119.

На диссертацию и автореферат поступило 5 отзывов. Все положительные.

В отзыве д.х.н., профессора, заведующего кафедрой химии «Самарский государственный национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» Платонова И.А.:

1) Не понятно почему для выделения препаратов ионножидкостных лигнинов использовали способ фракционирования древесины на лигнинную и

полисахаридную составляющую при температуре 150°C, а также каким методом осуществлялось выделение.

2) Не ясно какими методами контролировалось молекулярно-массовое распределение лигнина после протекания реакций конденсации и деполимеризации, а также чем обусловлен выбор указанного интервала молекулярных масс.

3) Не понятно, к чему приведет термическая обработка ионных жидкостей при растворении лигноцеллюлозной биомассы и какова степень обратных превращений.

В отзыве к.х.н., с.н.с. ФИЦКИА УрО РАН Хвиюзова С.С.:

1) Следовало бы указать представительность выделенных ионной жидкостью лигнинов (доля от содержания в древесине).

2) В таблице 2 приведено содержание 0,0% карбонильных групп для ИЖЛ[bmim]OAc. При этом на рисунке 3 показано, что карбонильные группы в результате взаимодействия bmim-катиона остаются.

3) Не рассмотрено взаимодействие катиона 1-бутил-3-метилимидазолия скарбоксильными и фенольными гидроксильными группами.

В отзыве к.х.н., в.н.с. ФИЦ Коми НЦ УрО РАН Белого В.А.:

1) Хотелось бы узнать мнение автора, можно ли сделать выводы по итогам работы, о возможных областях применения ИЖ-лигнинов?

2) Возможно, при характеристике ИЖ-лигнинов был упущен момент изучения свойств их термостойкости методом термогравиметрии-дифференциальной сканирующей калориметрии.

3) Автор представил недостаточно информации по молекулярно-массовым характеристикам в автореферате. Не лишними характеристиками для указания в автореферате являлись бы среднечисловая, средневесовая ММ и степень полидисперсности полученных препаратов.

В отзыве к.х.н., с.н.с. лаборатории ультразвуковой техники и технологии Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН Покровского О. И.:

1) Как было доказано, что интермедиа́т имеет именно карбеновую природу.

2) На основании чего утверждается, что карбен реагирует с лигниновыми фрагментами по механизму S_N2 . Проводились ли опыты для обоснования этого?

В отзыве к.х.н., доцента ФИЦ «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» Чибиряева А.М.:

1) Не ясно обладает ли соискатель необходимыми практическими навыками для работы на представленной приборной базе?

2) Применение каких из перечисленных соискателем методов обеспечило получение результатов, представленных в таблицах 1 и 2? Какие данные указывают на то, что «Выделение лигнина с использованием ИЖ сопровождается образованием углерод-углеродных связей»? 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 [bmim]OAc, [bmim]MeSO₄ и [bmim]Cl»? Как

соотносятся значения средневзвешенной молекулярной массы ИЖ-лигнинов и образца сравнения диоксан-лигнина? Из чего следует, что для ИЖ-лигнинов «характерно присоединение серосодержащих групп», а не замещение кислородсодержащих групп на серосодержащие? Почему в работе не было сделано попыток описать характер серо- и азотсодержащих функций?

3) Если потенциальным «донором» могут выступать атомы кислорода, то непонятно каким образом катион ВММ может стать акцептором, чтобы образовать КОВАЛЕНТНУЮ связь.

4) Непонятно, какие у соискателя были основания предполагать структуру катион-радикала, изображённого на рисунке 1?

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

6) 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.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработана характеристика азотсодержащих мономерных и олигомерных соединений в составе технических лигнинов, получаемых в процессах делигнификации и фракционирования растительного сырья с использованием в качестве растворителей ионных жидкостей на основе диалкилимидазолия методами масс-спектрометрии

Предложены механизмы образования азотсодержащих олигомеров при взаимодействии катиона/карбена 1-бутил-3-метилимидазолия с функциональными группами лигнина.

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 ионных жидкостях на основе 1-бутил-3-метилимидазолия.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Доказано значительное влияние химических взаимодействий на свойства лигнинов, получаемых в процессах делигнификации и фракционирования растительного сырья с использованием в качестве растворителей ионных жидкостей на основе диалкилимидазолия.

Применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс методов спектроскопии ядерного магнитного резонанса и масс-спектрометрии высокого разрешения для установления состава образующихся азотсодержащих соединений при взаимодействии 1-бутил-3-метилимидазолия с лигнином.

Изложены методические основы оценки структурных особенностей азотсодержащих олигомеров лигнина с использованием метода масс-спектрометрии высокого разрешения и масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией.

Раскрыта необходимость учёта термостабильности ионных жидкостей и возможности образования реакционноспособного карбена при создании новых технологий биорефайнинга лигноцеллюлозной биомассы с использованием ионных жидкостей на основе катиона диалкилимидзолия.

Изучены механизмы термической деструкции алкилимидазолиевых ионных жидкостей в процессе растворения древесины и их влияние на состав образующихся продуктов, в том числе азотсодержащих олигомеров лигнина.

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

Разработан и внедрен метод определения азотсодержащих олигомеров лигнина и продуктов деструкции ионной жидкости, основанный на использовании масс-спектрометрии высокого разрешения и масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией.

Определены основные пути химической трансформации препаратов ионножидкостных лигнинов, получаемых из древесины ели путём растворения лигноцеллюлозной биомассы в ионных жидкостях на основе катиона диалкилимидзолия с последующим дробным осаждением фракций.

Представлены основные результаты исследования, которые обозначили основные проблемы, решаемые при практическом применении ионных жидкостей на основе катиона диалкилимидзолия в качестве растворителей в процессах биорефайнинга лигноцеллюлозной биомассы

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 методик 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 лигнина и различных продуктов его трансформации;

Использованы современные методы сбора и обработки исходной информации.

Установлена корреляция между данными, для модельных соединений с данными, полученными при исследовании препаратов лигнина, выделенных с использованием ионных жидкостей.

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 были заданы вопросы и сделаны критические замечания. Соискатель Белесов А. В. ответил на вопросы, задаваемые в ходе заседания, привел собственную аргументацию и согласился с замечаниями.

На заседании 21 сентября 2023 г. диссертационный совет принял решение за реализацию актуальной научной задачи, связанной с изучением химических взаимодействий лигнина с ионными жидкостями на основе катионов 1-бутил-3-метилимидазолия как основы для совершенствования новых методов переработки лигноцеллюлозной биомассы, имеющей существенное значение для развития химии, физико-химии 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 Белесову А. В. 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 14 человек, из них 14 по специальности рассматриваемой диссертации (7 - химических наук), участвовавших в заседании, из 17 человек, входящих в состав совета, проголосовали:

За 14, 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.