

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Сыпаловой Юлии Александровны «Исследование структурных особенностей лигнинов высших растений методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 4.3.4. – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины

Современные задачи переработки биосырья, например, древесины, в топливо и продукты основного органического синтеза предполагают максимальное комплексное использование всех её компонентов. Древесина представляет собой природный композиционный материал, состоящий из трёх основных компонентов: целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, связанных между собой в устойчивую структуру, отвечающую за механическую прочность растений и обеспечивающую транспортировку воды и питательных веществ. Несмотря на то, что лигнин является побочным продуктом целлюлозно-бумажной промышленности, он является ценным сырьем для химической, фармацевтической и пищевой промышленности. Широкому использованию лигнина препятствуют проблемы нерегулярности его строения и частичной модификации его структуры в процессах делигнификации. Кроме того, структурные особенности лигнинов различного происхождения влияют не только на процессы делигнификации, но и на физико-химические свойства вторичных продуктов, получаемых из лигнинов. Другим важнейшим аспектом интереса к структурным различиям лигнинов высших растений является изучение процессов биосинтеза полимеров и их различий в зависимости от видовой и семейственной принадлежности растения. Известно, что лигнины, полученные из различных видов растительной биомассы, обладают специфичными структурными особенностями. Однако эти особенности не систематизированы, и не имеют четких критериев оценки.

В настоящее время ЯМР-спектроскопия широко используется для изучения структуры лигнина. Одномерная ЯМР-спектроскопия позволяет оценить содержание функциональных групп различных типов в лигнине, двумерная ЯМР спектроскопия позволяет проследить тонкую структуру лигнина и оценить количество различных типов связей между фенилпропановыми единицами. Новые возможности для изучения структуры лигнина открывает применение твердотельной ЯМР спектроскопии, главным преимуществом которой является возможность изучать нерастворимые препараты лигнина. Кроме того, использование методов твердотельной ЯМР-спектроскопии в комплексе с классическим анализом методами жидкостной ЯМР-спектроскопии позволяет проанализировать некоторые физические свойства полимеров, однако в силу сложности данного метода используется исследователями крайне редко.

Поэтому изучение структурных характеристик лигнина из различных биологических источников может не только углубить существующие фундаментальные знания, но и выявить закономерности изменения физико-химических свойств потенциальных продуктов переработки лигнина, тем самым обеспечить научную основу для разработки процессов комплексной переработки. Учитывая практическую важность данного научного направления и его недостаточную изученность, диссертационное исследование Ю.А. Сыпаловой является безусловно актуальным.

В ходе работы диссертантом были изучены структурные особенности лигнинов древесных и недревесных растений методами ЯМР-спектроскопии, включая 2D-ЯМР-

эксперименты HSQC, твердотельную (CP MAS) ЯМР-спектроскопию, а также классические 1D-ЯМР методы. Впервые с помощью методов твердотельной ЯМР спектроскопии были исследованы сорбционные свойства лигнинов. Для анализа исходного растительного сырья и препаратов диоксанлигнина использовались вспомогательные методы: элементный анализ, эксклюзионная хроматография для определения молекулярной массы, УФ-спектроскопия.

В качестве объектов исследования использованы препараты диоксанлигнина, выделенные из 18 видов древесных (хвойных и лиственных) и травянистых растений, относящихся к 8 различным семействам. Анализ химического состава, структуры и свойств препаратов диоксанлигнина определяли методами ЯМР-спектроскопии. В частности, с помощью ^{31}P ЯМР спектроскопии был определен функциональный состав лигнина, выполнен подбор параметров эксперимента для оптимизации рабочего процесса с целью уменьшения времени регистрации спектра. Методом 2D ЯМР-спектроскопии HSQC определяли фрагментный состав и типы связей. Впервые с помощью твердотельной ЯМР спектроскопии исследованы сорбционные свойства лигнина по отношению к воде.

Основная ценность работы заключается в том, что диссертантом впервые применён метод твердотельной ЯМР-спектроскопии к изучению сорбционных свойств лигнинов, проведен количественный анализ распределения молекул воды по центрам гидратации в макромолекулах лигнина березы и ели. Усовершенствован подход к определению гидроксильных групп лигнина методом ^{31}P ЯМР спектроскопии при этом удалось уменьшить продолжительность регистрации спектра в 17 раз. Исследованы структурные характеристики 18 препаратов диоксанлигнина, выделенных из хвойных и лиственных пород, а также травянистых растений. Выявлены конкретные различия и сходства в структурах, как между индивидуальными породами, так и между семействами. В качестве рекомендации можно посоветовать использовать шифт-реагенты при регистрации ^1H ЯМР спектров препаратов диоксанлигнина, а также другие двумерные эксперименты [^1H - ^{13}C] и [^1H - ^{31}P].

В целом, следует отметить большой объем сложной экспериментальной работы и глубину обсуждения полученных результатов, что свидетельствует о принадлежности соискателя к солидной научной школе.

Практическая значимость данной работы заключается в том, что на основании структурного и функционально-группового анализа лигнинов могут быть предложены возможные пути их дальнейшей переработки.

Автореферат написан грамотно, имеет логичную структуру, изложенный материал достаточно легко воспринимается.

В заключение можно констатировать, что Юлия Александровна Сыпалова выполнила оригинальное научное исследование, заключающееся в применении метод твердотельной ЯМР-спектроскопии к анализу сорбционных свойств лигнинов и определению приоритетных центров сорбции, проведению анализа количественного распределения молекул сорбата по структурным фрагментам лигнина; разработки критериев оценки структурных особенностей макромолекул лигнина с использованием комплекса физико-химических методов анализа; выявлению различий функционального и фрагментного состава лигнинов в зависимости от вида и семейства, к которому принадлежит растение.

Результаты исследований Сыпаловой Ю.А. опубликованы в высокорейтинговых иностранных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и отечественных журналах, входящих перечень ВАК РФ, а также представлены в виде докладов на международных конференциях и базы данных «Количественная оценка структурных фрагментов лигнинов различных растений методом двумерной спектроскопии ЯМР».

Считаю, что представленная к защите работа «Исследование структурных особенностей лигнинов высших растений методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса» представляет собой самостоятельное оригинальное научное исследование, выполненное по актуальной теме, относящейся к химии, физико-химии и биохимии основных компонентов биомассы дерева и иных одревесневших частей растений, соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 №335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 4.3.4. – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины.

Согласен на сбор, обработку, хранение и размещение в сети «Интернет» моих персональных данных (в соответствии с требованиями Приказа Минобрнауки России № 662 от 01.07.2015 г.), необходимых для работы диссертационного совета 24.2.385.02 при ФБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна».

08.08.2023

Заведующий кафедрой органической химии Института наукоёмких технологий и новых материалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва», кандидат химических наук (02.00.03 – органическая химия), доцент

С.Г. Кострюков

тел. 89510533454, e-mail: kostryukov_sg@mail.ru

Почтовый адрес организации:
430005, РФ, Республика Мордовия, г. Саранск,
ул. Большевистская, д. 68А, корпус № 2
тел.: +7 (8342) 242444