

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 Тарабанько Валерия Евгеньевича

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»

Актуальность темы диссертационной работы

Основной процесс химической переработки древесины в целлюлозу сопровождается образованием лигнина в качестве отхода, и его химическая переработка (за исключением сжигания) в рыночные продукты не превышает единиц процентов в течение веков. В настоящее время активно исследуются возможности переработки возобновляемого растительного сырья, ориентированные на замещение нефтяных и других ископаемых ресурсов. Для получения ценных мономерных продуктов технические лигнины более конденсированы и поэтому менее пригодны по сравнению с нативными лигнинами.

По этой причине в последние годы сформулирована простая, но в определенной степени новая концепция переработки растительного сырья: Lignin First, т.е. современные процессы должны начинаться с переработки нативного лигнина в ценные продукты. Отходы лесопромышленного (ЛПК) и агропромышленного (АПК) комплексов соответствуют этой концепции и сочетают в себе достоинства технических лигнинов (низкая цена) и нативных (неконденсированная структура, не меняющаяся в результате механической переработки).

Для развития новых процессов необходимы исчерпывающие представления о структуре как нативных лигнинов, так и получаемых и выделяемых различными методами «технических» лигнинов. Проблема исследования структуры нативных лигнинов имеет вековую историю, но вопрос о соответствии структуры выделяемых в мягких условиях лигнинов лигнинам нативным до сих пор не потерял актуальности. Для решения этого вопроса активно используется метод ЯМР, и в последнее время – ЯМР твердого тела. По этим причинам актуальность диссертационной работы Ю.А. Сыпаловой, посвященной исследованию структуры лигнинов методами ядерного магнитного резонанса в растворах и в твердом теле не вызывает никаких сомнений.

Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций

Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, обеспечена значительным объемом обработанного экспериментального материала с использованием методов статистической обработки результатов. Достоверность и надежность сделанных диссертанткой выводов подтверждается публикациями в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и их обсуждением на научных конференциях различного уровня. Экспериментальные исследования выполнены с применением высокочувствительных инструментальных методов, а также методик количественного и качественного химического анализа с использованием современного оборудования и средств измерений. Экспериментальные результаты получены путем многократных измерений и статистической обработки и согласуются с имеющимися литературными данными.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы

Важнейшие результаты, соответствующие критериям теоретической и практической значимости, получены диссертанткой на массиве 18 образцов лигнинов хвойных, лиственных и травянистых растений. Это определяет высокий уровень обобщения и применимости сделанных автором выводов для широкого круга объектов.

Важные результаты, соответствующие критерию научной новизны, связаны с выбором лигнинов Пеппера в качестве объектов исследования. Установлено наличие кетонов Гибберта в этих лигнинах и сделан вывод о кислотном гидролизе β -O-4-связей нативных лигнинов, показано преимущественное образование резинольных и кумарановых структур при конденсации лиственных и хвойных лигнинов соответственно. Эти структурные особенности лигнинов и их превращений сформулированы на основе исследований модельных соединений и мономерных продуктов деструкции лигнинов, но для малоизмененных лигнинов эти выводы могут быть сделаны только на основе квалифицированного исследования методами ЯМР.

Важный теоретический результат рассматриваемого исследования заключается в установлении доминирующей структуры связей лигнин-углевод – простые и сложные бензильные эфиры углеводов, в том числе глюкуроновой кислоты. Следует отметить высокое содержание найденных лигноуглеводных связей в исследованных объектах - (4-7 на 100 ФПЕ).

Впервые выполненное исследование сорбции воды диоксан-лигнинами методом спектроскопии ЯМР твердого тела позволило диссертантке сделать уникальные по точности выводы о локализации сорбированных молекул воды. Показано, что для лигнина березы около 70% всей сорбированной воды приходится на ароматическую часть и остальное - на алифатическую. В лигнине ели ароматическая часть лигнина сорбирует около 60% сорбированной воды. Еще один вывод, который не прозвучал должным образом – повышение влажности образца позволяет улучшить разрешение спектров ЯМР твердого тела. Это вывод, важный как в теоретическом плане, так и с точки зрения практической значимости методов

улучшения разрешения твердотельного ЯМР. Следует также отметить хорошее совпадение содержания гидроксильных групп по данным ЯМР в растворе (Табл. 12) и в твердой фазе (табл.15) – лучше 5%.

Рассматриваемая диссертация в первую очередь является фундаментальным исследованием, но из него следуют и результаты, соответствующие критерию практической значимости. Прямые результаты такого рода заключаются в разработке методов регистрации спектров ЯМР, сокращающие продолжительность накопления с четырех часов до четверти часа, в 17 раз, и исключающие необходимость использования весьма дорогого дейтерированного пиридина.

Результаты проведенного исследования позволяют также сделать практически значимые рекомендации по подбору конкретных видов лигнинов для реализации заданных процессов и получения требуемых продуктов. Например, судя по полученным значениям S/G, рябина является рекордсменом среди 18 изученных видов и поэтому ее древесина может быть рекомендована для получения, например, сиреневого альдегида и других производных трехатомных фенолов.

Оценка содержания диссертации

Диссертация построена традиционно и состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка обозначений и сокращений, а также списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 124 страницах машинописного текста, включает 32 рисунка и 17 таблиц. Библиография - 185 наименований цитируемых работ. Эти показатели рукописи соответствуют общепринятым представлениям и требованиям к диссертационным работам.

Во введении охарактеризована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, адекватно представлена научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертационного исследования.

В литературном обзоре рассмотрены строение и свойства компонентов лигноцеллюлозной биомассы, проанализированы основные представления о химической структуре лигнина и его функционально-групповом составе. Рассмотрены методы извлечения и анализа препаратов лигнина, в первую очередь ядерного магнитного резонанса. Обзор носит аналитический характер и завершается формулировкой цели исследования.

Экспериментальная часть включает описание объектов и методов исследования. В качестве достоинств работы следует отметить широкий охват объектов исследования, 18 видов древесных (хвойных и лиственных) и травянистых растений, относящихся к 8 различным семействам. ЯМР-исследование проведено на трех ядрах, водорода, углерода и фосфора с применением современных методов регистрации спектров, в том числе двумерных. Несомненное достоинство работы состоит в исследовании лигнинов методами жидкостного и твердотельного ЯМР, что позволяет сопоставить полученные результаты и оценить адекватность и точность результатов твердотельного ЯМР. Представленные в этой части диссертации методики и методы исследования убедительно демонстрируют достоверность полученных результатов, позволяющих сделать надежные выводы в финале исследования.

Следующие три раздела диссертации посвящены полученным результатам и их обсуждению. По существу, в первом из них рассмотрены возможности усовершенствования метода ^{31}P ЯМР спектроскопии, во втором – свойства полученных диоксан-лигнинов и их спектроскопия ЯМР на трех ядрах в жидкой фазе, а в третьем – анализ диоксан-лигнинов методами спектроскопии ЯМР в твердом теле.

Разработанные усовершенствования метода регистрации спектров ^{31}P ЯМР заключаются в доказательстве возможности замены дорогостоящего растворителя – дейтеропиридина – обычным пиридином, а также подборе режима записи спектров, что выразилось в многократном снижении затрат времени и финансов на регистрацию спектра.

Далее представлены результаты элементного анализа полученных образцов диоксан-лигнинов, их молекулярно-массовое распределение, а также содержание лигнина в исходных растительных образцах. Эти характеристики исследованных объектов, представленные в систематизированном виде, представляют определенный интерес для специалистов в области химии и переработки лигнинов.

Для анализа кислотности гидроксильных групп лигнина проведено его фосфитилирование регистрация спектров ^{31}P ЯМР. Получено превосходное и отношение сигнал/шум и разделение сигналов, соответствующих гидроксильным группам карбоновых кислот, фенолов и алифатических спиртов. Полученные результаты дали не только их относительное, но и абсолютное содержание гидроксильных групп в образцах лигнинов.

Высокий уровень разрешения спектров ^{31}P ЯМР позволил автору сделать количественные оценки содержания других важнейших структурных групп лигнинов. Это позволяет сравнить эффективность методов расчета структурных параметров лигнинов, получаемых обработкой спектров ^{31}P ЯМР (Табл.12 текста диссертации) и ^{13}C (Табл. 13).

Последний раздел диссертации посвящен применению метода ЯМР твердого тела для исследования диоксан-лигнинов березы и ели. Это исследование ориентировано на изучение влияния сорбированной воды на спектры ЯМР ^{13}C , и в качестве важного результата, который может быть использован не только в спектроскопии лигнина, но и значительно шире, следует отметить рост разрешения спектров по мере увеличения содержания сорбированной воды в образцах.

В заключение этого раздела следует отметить высокий квалификационный уровень диссертантки, большой объем экспериментального материала и высокий уровень его анализа и обсуждения.

Замечания и вопросы по диссертационной работе

Как и любой продукт творческой деятельности, диссертация Юлии Александровны Сыпаловой не лишена некоторых недостатков.

1. На с. 52 малина обыкновенная рассматривается как промежуточный вид между древесными и травянистыми растениями, но полученные результаты в этом плане не обсуждаются.
2. При обсуждении рис. 22 по ЯМР ^{31}P не рассмотрены сигналы синрингильных производных. Превосходное разделение сигналов гидроксильных групп позволяет

поставить вопрос: возможна ли оценка констант их кислотной диссоциации по данным химсдвигов?

3. На рис. 25 отсутствует структура трицинового фрагмента.

4. В Табл. 13 отсутствуют оценки содержания структур типа 5-5' и 4-O-5' в изученных лигнинах.

5. На рис. 6 и 7 автореферата по оси ординат дан один и тот же показатель – содержание, на 100 ФПЕ. Совершенно непонятно, как для 18 разных образцов (рис. 6) сумма S+G+H = 100,00.

6. Методом твердотельной ЯМР-спектроскопии анализировали диоксан-лигнины, а не исходную древесину. Самая интересная задача – сравнение твердотельного ЯМР нативного лигнина со спектрами лигнинов в жидкой фазе не обсуждается.

7. В тексте диссертации не обсуждается различие влияния сорбированной воды на ЯМР спектры ^1H и ^{13}C (рис. 27, 29, 30).

Приведенные замечания не затрагивают основных выводов и положений диссертационной работы. Диссертация Ю.А. Сыпаловой в целом представляет собой актуальное, целостное и законченное исследование, выполненное на хорошем квалификационном уровне. Выводы диссертации обоснованы обширным экспериментальным материалом и не вызывают сомнений. Диссертанткой решена важная научно-техническая задача расшифровки структуры и объяснения реакционной способности нативных лигнинов древесных и травянистых растений, имеющая существенное значение для области физико-химии основных компонентов биомассы дерева.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации

Автореферат диссертации и список опубликованных работ в полной мере отражают основные результаты, выводы и положения диссертационной работы.

Основные результаты и выводы диссертации опубликованы в научной печати, в том числе в журнале первого квартала.

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

Диссертация Ю.А. Сыпаловой соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Название и содержание диссертации соответствует паспорту специальности 4.3.4 – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины: п. 2. Химия, физико-химия и биохимия основных компонентов биомассы дерева и иных одревесневших частей растений, композиты, продукты лесохимической переработки.

По актуальности, научной новизне и практической значимости диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи расшифровки структуры и объяснения реакционной способности нативных лигнинов древесных и травянистых растений, имеющей значение для развития химии, физикохимии основных компонентов биомассы дерева и иных одревесневших частей растений, и соответствует

требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней» постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, в действующей редакции от 11.09.2021 № 1539, а её автор, Сыпалова Юлия Александровна, достойна присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 4.3.4 – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины.

Официальный оппонент:

Тарабанько Валерий Евгеньевич, доктор химических наук по специальности 05.21.03 – технология и оборудование химической переработки древесины; химия древесины; профессор по специальности «Физическая химия», главный научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования материалов ИХХТ СО РАН, 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50/24, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН), Обособленное подразделение «Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук» (ИХХТ СО РАН).

E-mail: veta@icct.ru

_____ В.Е. Тарабанько
(дата) (подпись)

Подпись В.Е. Тарабанько заверяю:
Директор ИХХТ СО РАН,
д.х.н., проф. РАН

О.П. Таран

Почтовый адрес организации: ИХХТ СО РАН, 660036, г. Красноярск,
Академгородок, 50/24,
Тел./факс: +7-391-205-1950
E-mail: chem@icct.ru