

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Белесова Артёма Владимировича «**Химические взаимодействия лигнина с ионными жидкостями на основе 1-бутил-3-метилимидазолия**», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 4.3.4 – «Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины».

Работа посвящена изучению химических аспектов технологии фракционирования лигноцеллюлозных матриц с использованием ионных жидкостей (ИЖ) на основе солей 1-бутил-3-метилимидазолия (БМИМ). Термообработка в ИЖ – один из немногих малодеструктивных способов перевода лигнинов в жидкую форму, что обуславливает интерес к этой технологии со стороны деревообрабатывающей промышленности и, как следствие, **актуальность тематики** данного исследования.

В работе была поставлена задача изучить маршруты химических превращений лигнина при высокотемпературной обработке в среде ИЖ на основе БМИМ, для чего было проведено детальное исследование продуктов реакций нескольких модельных лигнинов (лигноцеллюлозная фракция древесины ели обыкновенной и препараты диоксанлигнина), а также мономолекулярных фенольных соединений сирингильного и ванилинового рядов, характеристичных структурных блоков лигнинов, с тремя ИЖ на основе БМИМ: [bmim]Cl, [bmim]OAc и [bmim]SO<sub>4</sub> – с использованием различных видов масс-спектрометрии высокого разрешения, газовой и жидкостной хроматографии, ЯМР спектроскопии и других современных аналитических методов.

Было показано, что при длительном нагреве даже до относительно невысоких температур БМИМ-ИЖ, во-первых, вступают с лигниновыми структурными единицами в химическое взаимодействие с образованием широкого спектра различных соединений, и во-вторых, подвергаются термодеструкции, продукты которой в свою очередь также вступают во взаимодействие с лигнинами. Обнаружено, что анион ИЖ оказывает заметное влияние на эти процессы, в том числе в некоторых случаях становясь участником химических превращений. Обработка в среде ИЖ изменяет среднюю молекулярную массу лигнина, и масштаб этих изменений зависит от температуры, длительности обработки и типа аниона при БМИМ. В серии опытов с низкомолекулярными модельными соединениями были изучены маршруты возможных реакций между лигнинами и БМИМ-ИЖ, в частности, описаны пути преобразования альдегидных, кетонных и C=C – групп лигниновых фрагментов под действием ИЖ. Описаны обнаруживаемые продукты этих взаимодействий, относительная реакционная

способность различных функциональных групп, влияние температуры и длительности обработки на данные процессы. Отдельно был изучен механизм термодеструкции самих БМИМ-ИЖ, описана его схема и указаны продукты распада, которые в свою очередь могут вступать во взаимодействие с лигниновыми фрагментами.

Работа обладает несомненной **новизной, научной и практической значимостью**. Насколько можно судить, столь глубокий анализ химических процессов, протекающих при переведении лигнина в жидкую форму термообработкой в среде ИЖ, проведён впервые, поэтому все полученные сведения о продуктах этих взаимодействий являются новыми научными данными, учёт которых необходим при разработке и масштабировании соответствующих промышленных технологий. Не меньший интерес представляют и описанные авторами пути протекания данных химических превращений и влияние параметров процессов на них, поскольку это даёт возможность до некоторой степени управлять направлением и глубиной протекания реакций, задавая тем самым свойства конечного продукта. Выработанные в ходе этого исследования методики и аналитические подходы к анализу продуктов взаимодействия лигнинов с растворителями, вероятно, представляют интерес для работы с другими схожими объектами.

Стоит особо отметить часть работы, связанную с исследованием процессов термодеструкции БМИМ-ИЖ. Традиционно принято считать, что такие ИЖ обладают высокой термической стабильностью вплоть до температур порядка 400°C. На этой особенности построен ряд высокотемпературных применений ИЖ. Информация, противоречащая этому распространённому представлению, сравнительно редка, а работы, в которых исследуется термическая стабильность БМИМ-ИЖ, как правило, ограничиваются описанием кинетики процесса деструкции выше 200°C с использованием термогравиметрических методов без углубления в собственно химические аспекты. Описанная в работе схема термодеструкции БМИМ-ИЖ при 150°C проливает свет на этот важный процесс, в частности, давая представления о структуре и возможной химической активности продуктов распада. Этот результат ценен не только для лесоперерабатывающих технологий, но и для многих других сфер применения ИЖ.

При прочтении автореферата возникает **несколько вопросов**:

1) Ключевой стадией большинства исследованных в работе химических превращений является образование карбена из катиона имидазолия, который затем выступает основным актором взаимодействия с лигниновыми фрагментами. Из текста автореферата неясно, как было доказано, что данный интермедиат имеет именно

карбеновую природу. Карбены – короткоживущие образования, их экспериментальная регистрация обычно достаточно проблематична. Возможно, этот вопрос более полно раскрыт в основном тексте диссертации.

2) Также не совсем понятно, на основании чего утверждается, что карбен реагирует с лигниновыми фрагментами по механизму  $S_{N2}$ . Проводились ли опыты для обоснования этого утверждения?

Приведённые вопросы носят лишь уточняющий характер и не снижают общей научной значимости данного исследования. Работа выполнена на высоком техническом и научном уровне с использованием современных аналитических методов. Полученные результаты новы, интересны и обладают прямой практической значимостью, связанной с применением ИЖ в промышленности, не только лесоперерабатывающей. Диссертационная работа Артёма Владимировича Белесова «Химические взаимодействия лигнина с ионными жидкостями на основе 1-бутил-3-метилимидазолия» по объёму, содержанию, научной и прикладной значимости отвечает критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 (ред. от 11.09.2021 г.). Автор заслуживает присуждения ему искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 4.3.4 – «Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины».

Старший научный сотрудник  
Лаборатории ультразвуковой техники и технологии  
Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук,  
кандидат химических наук

/Покровский О.И./

119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, 31, ИОНХ РАН  
тел.: +7 (926) 173-19-35