

ОТЗЫВ

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

Диссертация Белесова А.В. **достойна**, по мнению оппонента, особо быть отмеченной в связи с тем, что ученые Северного (Арктического) федерального университета имени М. В. Ломоносова в последние 30 лет проводят систематические исследования в направлении понимания **природы лигнина**, его физико-химических свойств, а также возможности всестороннего использования для практических целей. Невольно хочется пожелать дальнейших успехов, особенно в расшифровке понимания образования этого природного полимера. Исследования на микроуровне следует приветствовать и далее.

Актуальность темы диссертационного исследования.

Лигноцеллюлозная биомасса считается перспективной альтернативой ископаемым ресурсам для получения биотоплива и сырья для химической промышленности. Технологии по переработке лигноцеллюлозной биомассы хотелось бы, чтобы опирались на применении нелетучих и нетоксичных растворителей, которые могут быть повторно использованы в технологическом процессе. К этому типу растворителей относятся ионные жидкости, которые благодаря своей высокой растворяющей способности по отношению к биомассе растений делают возможным создание принципиально новых способов переработки возобновляемого растительного сырья на основе его фракционирования на полисахаридную и лигнинную составляющие. Эффективные методы валоризации получаемого ионножидкостного лигнина до сих пор не разработаны. Это связано со сложностью структуры самого биополимера и разнообразием входящих в него ароматических звеньев и функциональных групп, так же с

недостаточной изученностью химических взаимодействий ионных жидкостей с лигнином. В связи с перечисленным, представленная работа вносит новые представления в области изучения физической химии природных полимеров.

Надежность полученных данных.

Экспериментальные результаты получены на оборудовании центра коллективного пользования «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М. В. Ломоносова, с. 35-86.

Были использованы модельные соединения лигнина из еловой древесины, диоксаллигнин (ДЛ). Для получения образцов ионная жидкость – ДЛ проведена дополнительная обработка с получением элементного состава на анализаторе Euro EA-3000. Спектральные и другие характеристики лигнина были получены на современных измерительных средствах, приобретенных из Германии, США, Канады, Великобритании, Японии. Все приборы **калиброваны**, что убеждает в надежности полученных результатов, с. 35-42.

Ионно-жидкостные лигнины и их физико-химические свойства измерены также надежно: спектры ЯМР высокого разрешения с фотоионизацией. Масс-спектры высокого разрешения позволили охарактеризовать химический состав на молекулярном уровне и разнообразие олигомеров лигнина. Обнаружено при использовании 1-бутил-3-метилимидазолия образования азотсодержащих олигомеров. Показано влияние термической обработки на изменение межструктурных связей. Выявлена деполимеризация лигнина в результате ацетилирования через алифатические гидроксильные группы и взаимодействие с катионом ионной жидкости через алифатические атомы углерода. Найдено более 10 азотсодержащих олигомеров лигнина.

Для изучения состава азотсодержащих олигомеров с лигнином применена масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбцией / ионизацией (МАЛДИ - МС), что позволило найти типичные для

лигнинов хвойных пород древесины фенил-кумаровые димерные структуры, с.43-85.

Перечисленные физико-химические методы позволили Белесову А.В. получить **сведения**, характеризующие **объективно** наличие связывания различных функциональных групп лигнина с катионом 1-бутил-3-метилимидазолия лигноцеллюлозной биомассы.

Результаты масс-спектроскопических измерений позволили наметить пути к поиску анализа взаимодействия азотсодержащих продуктов лигнина с ионными жидкостями. По моему мнению, эти данные представляют **особый научный интерес**.

Анализ представленной диссертации убеждает, что ее автор был хорошо подготовлен к выбору необходимых средств для изучения объектов исследования. При рассмотрении основных сведений, с. 6-34 дана общая характеристика компонентов лигноцеллюлозной биомассы, представлены технологии ее переработки. Обоснована возможность применения ионных жидкостей в процессе биорефайнинга, обозначены способы химических взаимодействий ионных жидкостей с биополимерами.

Добротная экспериментальная часть диссертации убеждает в достоверности основных рассуждений о поведении сложнейшей системы лигнин – ионная жидкость, что чрезвычайно важно для исследователей физико-химических свойств систем полимер – растворитель в целом и при использовании ионных жидкостей в качестве растворителей. Полученные результаты полезны при чтении лекций по физической химии полимеров на химических кафедрах университетов, а также при разработке научных основ химической технологии переработки природных полимеров разной направленности с использованием ионных жидкостей – перспективных растворителей природных полимеров.

На страницах 86-120 диссертации изложена **справедливая** оценка поведения сложнейшей системы. При исследовании взаимодействия с альдегидными и гидроксильными группами, изучалась трансформация

винилового спирта и были выделены некоторые особенности, на что обращено внимание, с. 91, в частности, выявлено взаимодействие с кето-группами. Предполагается, что енолизация модельного кетона обуславливает его нуклеофильные свойства, что способствует взаимодействию с атомом катиона, последующее окисление приводит к ароматизации гетероциклической части, возвращая ее к фрагменту имидазола, с. 97.

При взаимодействии ионных жидкостей со связью C=C. Основная особенность C=C связи приводит к реакциям электрофильного присоединения, что объясняет ее протонирование на первой стадии реакции. Доказано, что основным типом взаимодействия между ионными жидкостями и модельными соединениями лигнина является нуклеофильное присоединение карбона bmim^+ и продуктов его термической деструкции. При температурах ниже 120 °C катион bmim^+ может депротонироваться при более низких температурах.

Реакции с модельными соединениями позволили считать, что растворение лигнина с алкилимидазовыми ионными жидкостями происходит за счет нуклеофильного присоединения карбона bmim^+ к эколого-деформационным группам. Реакционная способность их по отношению к катиону bmim^+ уменьшается в ряду альдегиды > соединений с двойной C=C связью > соединений с алифатическими спиртовыми группами > кетоны. При 120 °C начинается интенсивное образование карбона bmim^+ , что приводит к увеличению количества образующихся соединений.

На с. 104-120 приведен анализ термической стабильности ионных жидкостей. Оказалось она меняется в последовательности с убыванием активности аниона: $\text{bmim}^+ \text{OAc}^- < \text{bmim}^+ \text{Cl}^- < \text{bmim}^+ \text{MeSO}_4^-$.

Термическая деструкция ионных жидкостей влияет на их физико-химических свойствах и способствует снижению температуры разложения.

В результате анализа диссертации Белесова А.В. считаю, что в это направление полезно развивать, включая новые области для обширных обобщений: разные природные полимеры и ионные жидкости, в том числе учитывая возможности центра коллективного пользования «Арктика».

Приведенные в работе результаты следует использовать для анализа понимания поведения сложных систем при растворении природных полимеров в ионных жидкостях.

Диссертация оформлена аккуратно, не обнаружено неточностей в изложении, таблицах и графиках.

Автореферат и публикации отражают основное содержание диссертации. При обсуждении данных автор не прибегает к спекуляциям не соответствующим измерениям. На данном этапе эта работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям

С позиции физической химии, считаю диссертационная работа отвечает паспорту специальности по пунктам 4 и 5:

- теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия;
- изучение физико-химических свойств систем.

Применительно к специальности 4.3.4. – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины: химия, физикохимия и биология основных компонентов биомассы дерева и продуктов лесохимической переработки.

В заключение считаю: диссертационная работа Белесова Артёма Владимировича «Химические взаимодействия лигнина с ионными жидкостями на основе 1-бутил-3-метилимидазолия» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой с использованием современных инструментальных методов анализа были исследованы химические взаимодействия лигнина с катионом 1-бутил-3-метилимидазолия.

В порядке пожеланий считаю возможным отметить:

- следовало бы в методической части уточнить информацию об образце лигноцеллюлозной биомассы: например, какие части деревьев использовались для последующего фракционирования;
- при изучении химических взаимодействий ионных жидкостей с лигнином на примере мономерных модельных соединений не уделено внимание возможному влиянию воды на протекающие химические реакции;

- на основании полученных данных по термической стабильности исследуемых ионных жидкостей и составе образующихся продуктов не сделаны выводы о возможности их применения в промышленности;
- при характеристике препаратов ионножидкостных лигнинов не указаны погрешности при определении молекулярных масс, функциональном и элементном составах.

По содержанию, актуальности, новизне, теоретической и практической значимости диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями и дополнениями), а ее автор Белесов Артём Владимирович заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 4.3.4. – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины.

04 сентября 2023 года

Официальный оппонент

Новоселов Николай Петрович,

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», доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, специальность 02.00.04 - физическая химия.

191186, Санкт – Петербург, ул. Большая Морская, 18

Тел / факс 8(812)315-06-65;

chemistry@sutd.ru, organika@sutd.ru