

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной  
и международной деятельности  
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский  
государственный лесотехнический  
университет имени С. М. Кирова»  
кандидат сельскохозяйственных наук,  
доцент



ОТЗЫВ



ведущей организации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова" на диссертацию Белесова Артёма Владимировича на тему «Химические взаимодействия лигнина с ионными жидкостями на основе 1-бутил-3-метилимидазолия», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 4.3.4. – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины

На отзыв представлена диссертация, состоящая из введения, 5 разделов, заключения, списка используемых источников из 128 наименований. Основной текст работы изложен на 134 страницах машинописного текста, иллюстрировано 51 рисунка и 33 таблиц. Общий объем работы составляет 134 страниц.

**Актуальность темы исследования**

Ограниченное количество ископаемых углеводородов и загрязнение окружающей среды обуславливают вовлечении в хозяйственный оборот

возобновляемых ресурсов. Использование биомассы для химической и биохимической переработки требует предварительного разрушения межкомпонентных связей между основными составляющими клеточной стенки растений и последующего их разделения на углеводную и лигнинную фракции, а также попутного извлечения ценных минорных компонентов (вторичных метаболитов растений). Используемые в настоящее время технологии ориентированы преимущественно на получение целлюлозы путем удаления лигнинной составляющей (целлюлозно-бумажная промышленность с применением крафт-процесса) или гидролиз полисахаридов для получения сахаров с последующей их конверсией в биоэтанол. Данные процессы отличаются негативным воздействием на окружающую среду, применением «агрессивных» реактивов и попутным образованием сильно измененных технических лигнинов, которые мало пригодны для последующей химической переработки.

Создание экологически безопасных технологий с максимально полным использованием биомассы, минимальным потреблением реагентов и отсутствием значительных выбросов и сбросов вредных веществ должно опираться на принципы «зеленой химии» и основываться на применении нелетучих и нетоксичных растворителей лигноцеллюлозной биомассы, которые могут быть повторно использованы в технологический процесс. К ним относятся прежде всего ионные жидкости, представляющие собой жидкие при комнатной температуре или легкоплавкие органические соли. Исключительно низкое давление паров, негорючесть, термостабильность позволяют рассматривать ионные жидкости в качестве растворителей для создания новых экологически безопасных химических технологий. Являясь единственным классом растворителей, способным целиком растворять лигноцеллюлозную биомассу растений, ионные жидкости делают возможным создание принципиально новых способов переработки возобновляемого растительного сырья на основе его полного растворения и последующего фракционирования на полисахаридную и лигнинную составляющие. В то время как полисахариды

могут быть успешно использованы для получения различных материалов и в качестве сырья для дальнейшей переработки, эффективные методы валоризации получаемого ионножидкостного (ИЖ) лигнина до сих пор не разработаны. Это связано как со сложностью структуры самого биополимера и разнообразием входящих в нее ароматических звеньев и функциональных групп, так и с малой изученностью ИЖ-лигнинов, интерес к которым только начинает проявляться в последние годы

Для растворения древесины наиболее часто применяются ионные жидкости на основе солей алкилзамещенных производных имидазола. Среди них выделяются ИЖ на основе катиона 1-бутил-3-метилимидазолия, который благодаря простоте синтеза производится в полупромышленных масштабах. Для получения ионных жидкостей катион 1-бутил-3-метилимидазолия сочетают с различными анионами, прежде всего хлоридом, метилсульфатом, а также ацетатом. Последний за счет высокой основности обеспечивает наилучшую растворимость лигноцеллюлозного материала и позволяет проводить его дальнейшее разделение на полисахаридную и лигнинную составляющую. Известно, что ИЖ по отношению к лигнину могут выступать не только в качестве высокоэффективных растворителей, но также реагентов, способных активно взаимодействовать с биополимером, вызывая его химическую трансформацию. Воздействие ИЖ на лигнин при повышенных температурах в первую очередь вызывает деградацию наиболее лабильных  $\beta$ -O-4 эфирных связей, также возможны процессы конденсации, такие как образование  $\alpha$ -5 и  $\beta$ -5 углерод-углеродных связей. Совместное действие этих факторов может приводить как к снижению, так и к увеличению молекулярной массы полученных препаратов ионно-жидких лигнинов при их экстракции из растительного сырья. Кроме того, фракции лигнина, полученные с использованием диалкилимидазолиевых ИЖ, содержат азот. Среднее количество азота варьируется в широком диапазоне (0,5–10 %) в зависимости от вида ИЖ и условий фракционирования. Однако имеющиеся в литературе сведения о структуре и свойствах выделяемых образцов ИЖ-лигнинов до сих

пор являются весьма отрывочными, что обуславливает необходимость проведения исследований по изучению трансформации лигнина под действием ионных жидкостей и свойств выделяемых препаратов ИЖ-лигнина.

**Цель работы.** Целью настоящего исследования является изучение химических взаимодействий лигнина с ионными жидкостями на основе катионов 1-бутил-3-метилимидазолия как основы для совершенствования новых методов переработки лигноцеллюлозной биомассы. Диссертационное исследование Белесова А. В. направлено на разработку основ химизма взаимодействий ИЖ с лигнином.

В литературном обзоре диссертации проведен анализ: современных способов химической переработки древесины, структуры лигнина, способов делигнификации, способов применения ионных жидкостей для растворения лигноцеллюлозного материала, свойств ионных жидкостей, в том числе термостойкость, зависимость состава ИЖ на способность растворять лигнин, целлюлозу и гемицеллюлозы, методов фракционирования древесины.

В результате проведенной работы Белесовым А. В. были достигнуты следующие научные результаты:

- установлены химические превращения лигнина при действии ионных жидкостей, применяемых для растворения лигнина, включающие реакции деструкции, конденсации, присоединения катионов;

- предложен механизм взаимодействия лигнина с катионом 1-бутил-3-метилимидазолия;

- установлен состав азотсодержащих олигомеров, предложены подходы к выявлению и характеристике азотсодержащих олигомеров лигнина методами МАЛДИ МС и ВЭЖХ-МС/МСВР;

- установлена реакционная способность функциональных групп лигнина; влияние температуры и продолжительности обработки на состав продуктов;

- выяснены маршруты термической деструкции ИЖ в условиях растворения лигнина.

Суммируя все вышеизложенное, можно сделать следующее заключение.

### **Научная новизна**

Впервые доказано ковалентное связывание различных функциональных групп лигнина с выбранным катионом в процессе выделения лигнина из растительного сырья путём полного растворения древесины в ионных жидкостях на основе 1-бутил-3-метилимидазолия. Получены новые знания о механизме взаимодействия лигнина с катионом и структуре образующихся азотсодержащих продуктов. Установлено влияние температуры и продолжительности обработки на ковалентное связывание лигнина и его модельных соединений с катионом и продуктами его термической деструкции.

Предложены новые подходы к поиску и идентификации азотсодержащих продуктов взаимодействия лигнина с ионными жидкостями на основе методов масс-спектрометрии.

**Практическая значимость и конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов**

Полученные результаты могут быть использованы для дальнейшего развития перспективных экологически безопасных технологий переработки возобновляемого растительного сырья с применением ионных жидкостей как «зеленых» растворителей, техники и методологии масс-спектрометрических методов исследования и анализа природных и технических лигнинов.

**Цели и задачи**, поставленные в диссертации, полностью реализованы.

**Достоверность результатов диссертации и обоснованность сделанных выводов**

Основывается на использовании современных методов физико-химического анализа: двумерной спектроскопии ЯМР, в том масс-спектрометрии высокого разрешения, хроматографического метода с масс-спектрометрическим детектором - ВЭЖХ-МС/МСВР, метода синхронного термического анализа, объединяющего термогравиметрию, дифференциальную сканирующую калориметрию и масс-спектрометрию выделяющихся газов в режиме реального времени с электронной ионизацией.

Работа прошла серьезную апробацию, ее результаты доложены на 11 российских и международных конференциях и представлены в 5 научных трудах, в том числе: 4 статьи, опубликованных в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в базы данных Scopus и WoS и одна статья в журнале, включенном в базу данных РИНЦ.

**По диссертации можно сделать следующие основные замечания:**

1. Выход изученных лигнинов, выделенных ионными жидкостями, меньше, чем диоксан-лигнина.

2. Не предложены обоснованные причины небольшого выхода лигнинов и не выяснены структурные особенности лигнинов, которые не выделялись в связи с этим.

3. В работе нет сведений о том, предпринимались ли попытки увеличения выхода таких лигнинов.

### **Заключение**

Сделанные замечания не умаляют основных достоинств диссертационной работы. Автором выполнено актуальное, важное и объемное научное исследование, отвечающее заявленной специальности 4.3.4. – «Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины»: п. Химия, физикохимия и биохимия основных компонентов биомассы дерева и иных одревесневших частей растений, композиты, продукты лесохимической переработки.

Диссертационная работа Белесова Артём Владимировича по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне 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 ее автор – Белесов Артём Владимирович заслуживает присуждения ученой степени

кандидата химических наук по специальности 4.3.4. – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании кафедры «Технологии лесохимических продуктов, химии древесины и биотехнологии», одно из основных направлений научно-исследовательской деятельности которой соответствует тематике диссертации, института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности «Санкт-Петербургского государственного Лесотехнического университета имени С. М. Кирова»

30 августа 2023 г., протокол №1

Профессор кафедры Технологии лесохимических продуктов, химии древесины, и биотехнологии института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности, федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный Лесотехнический университет имени С. М. Кирова» (СПбГЛТУ), д.х.н., специальность - 05.21.03 Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины, доцент.

Ведерников Дмитрий Николаевич

Контактная информация:

ФИО: Ведерников Дмитрий Николаевич

Почтовый адрес: 194021, Санкт-Петербург, Институтский пер., д. 5

Телефон: +7(812) 6709352; +79811067715; e-mail:[dimitriy-4@yandex.ru](mailto:dimitriy-4@yandex.ru)

« 31 » 08 2023 г.