

В диссертационный совет
24.2.385.02, созданный на базе
ФГБОУ ВО «Санкт-
Петербургский
государственный университет
промышленных технологий и
дизайна»

Утверждаю

Директор ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,

д.б.н.

_____ С.В. Дёгтева

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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.

Диссертационная работа Сыпаловой Ю.А. посвящена исследованию особенностей химического строения лигнинов ряда высших растений. Лигнин, как один из наиболее распространенных природных полимеров, представляет собой ценное возобновляемое сырье химической промышленности. Однако его использование ограничивается тем, что многие аспекты структурной организации лигнина остаются малоисследованными. Это относится в первую очередь к проблеме химического строения лигнинов различного биологического происхождения. Лигнины, входящие в состав ксилемы различных пород древесины или другого растительного сырья, отличаются по химической структуре макромолекул, в частности, по набору

монолигнольных единиц и межмономерных связей, что существенно ограничивает возможности практического использования этих биополимеров в народном хозяйстве. В настоящее время нет четкого понимания влияния таксономической природы лигнина на структурные особенности и физико-химические свойства этих биополимеров, что не позволяет создать ценные продукты на их основе. В связи с этим, изучение химической структуры макромолекул различных лигнинов, в том числе высших растений, является весьма актуальной проблемой в рамках химии и технологии переработки древесины. Одним из наиболее перспективных подходов к углублению знаний о химическом строении лигнинов является применение методов твердотельной и жидкостной ЯМР-спектроскопии, что позволит проводить количественный структурно-групповой анализ, а также получить новые знания о физико-химических свойствах различных лигнинов. В конечном итоге полученные знания должны стать научной основой для разработки новых продуктов на основе лигнинов.

Научная новизна.

Впервые проведено сравнительное исследование лигнинов, выделенных из растений различных таксономических классов, относящихся к восьми различным семействам. Получены экспериментальные данные о количестве функциональных групп, межмономерных связей и распределении структурных фрагментов различных типов, что позволило получить новые данные о влиянии биологического происхождения растений на структурную организацию лигнина.

Предложен новый подход к изучению лигнинов, основанный на применении твердотельной ЯМР-спектроскопии к анализу сорбционных свойств этих биополимеров, что позволило установить основные центры сорбции, а также провести анализ количественного распределения молекул сорбата на различных фрагментах макромолекул.

Применение комплекса различных физико-химических методов анализа позволило разработать новые критерии оценки структурных особенностей макромолекулы лигнина и построить базу данных о количестве различных типов связей и структурных фрагментов.

Теоретическая и практическая и значимость.

Научная значимость заключается в получении важных результатов о структурно-химических характеристиках целого ряда препаратов диоксанлигнина, выделенных из хвойных пород, лиственных пород и травянистых растений. Выявлены различия и сходства в лигнинных структурах образцов, как между индивидуальными растительными видами, так и между семействами. Установлено, что соотношение структур резинола и фенилкумарана составило 1:3 для ДЛ хвойных пород и 3:1 для ДЛ лиственных пород. Для ДЛ травянистых растений количество этих структур примерно одинаковое. Все полученные результаты, имеющие важное теоретическое и практическое значение, были оформлены в виде базы данных «Количественная оценка структурных фрагментов лигнинов различных растений методом двумерной спектроскопии ЯМР». Свидетельство № 2022622059 от 17.08.2022. База данных может быть использована для решения задач практического подбора сырья с целью получения новых функциональных продуктов на основе лигнина.

Важное научно-практическое значение имеет усовершенствованный методологический подход к анализу функциональных групп лигнина методом ^{31}P ЯМР. В работе показана целесообразность замены пиридина-d₅ в смеси растворителей на его недеитерированный аналог, что обеспечивает снижение себестоимости экспериментальных работ.

Проведена оптимизация параметров регистрации спектров ^{31}P ЯМР, что позволило снизить время записи одного спектра более чем на порядок без потери качества результата.

На основании полученного массива структурной информации проанализированы перспективные способы применения лигнина в различных направлениях утилизации и комплексного использования всех компонентов биомассы. Исследованы процессы сорбции лигнинов хвойной и лиственной древесины для изучения влияния структурных особенностей различных лигнинов на их физико-химические свойства.

Рекомендации к практическому применению

Полученные диссертантом результаты рекомендуются учитывать в НИИ, осуществляющих научные исследования по химии, физико-химии и биохимии основных компонентов биомассы дерева, продуктов лесохимической переработки и технологии древесины.

Разработанные автором методологические подходы и спектральные методы ЯМР рекомендуются к использованию в учреждениях и на предприятиях, ведущих подбор сырья с целью получения новых функциональных продуктов на основе лигнина

Личный вклад автора.

Основной объем исследований по теме диссертации (аналитический обзор литературных данных, постановка задач работы, планирование и проведение экспериментальных работ) осуществлены лично автором диссертации при поддержке научного руководителя. Автор самостоятельно проводил обработку, интерпретацию и обобщение полученных данных, формулировку выводов; совместно с руководителем проводил подготовку к публикации полученных результатов.

Степень достоверности и апробация результатов.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы подтверждается большим объемом проанализированной и обобщенной отечественной и зарубежной литературы по теме диссертации, корректным использованием высокочувствительных инструментальных методов, а также методик количественного и качественного химического анализа с использованием современного оборудования и средств измерений. Экспериментальные данные получены в результате многократных измерений и постобработки и согласуются с имеющимися литературными данными. Достоверность и значимость результатов работы подтверждается также четырьмя публикациями в рецензируемых журналах (Web of Science и Scopus), в том числе 2 статьями в журналах из списка ВАК.

Научные результаты диссертации прошли апробацию на пяти международных научных конференциях: «Физикохимия растительных полимеров» (г. Архангельск, 2017, 2019, 2021 гг.); «Magnetic resonance and its applications. Spinus» (г. Санкт-Петербург, 2019, 2021 гг.) и хорошо известны научной общественности.

Оценка содержания диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка обозначений и сокращений, а также списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 124 страницах машинописного текста, содержит 32 рисунка, 17 таблиц и список литературы, включающий 185 наименований цитируемых работ.

Во *Введении* обоснована актуальность темы диссертации, приведены цель, объект, задачи диссертационного исследования, методология и методы исследования. Изложены научные положения, научная новизна, теоретическая

и практическая значимость работы, степень достоверности и личный вклад соискателя.

В **первой главе** представлен аналитический обзор литературы, где представлены известные данные об основных компонентах растительной ткани, проведен анализ химической структуры лигнина. Рассмотрены основные методы получения препаратов лигнина и их свойства. Проведено обсуждение современного состояния технологии переработки лигнина в различные продукты.

Во **второй главе** описаны объекты и методы исследования. Приведены сведения о техническом оснащении, включая основное (ЯМР-спектрометр) и вспомогательное оборудование. Дается характеристика использованных реагентов, аналитических методов, в том числе методов определения содержания лигнинов и моносахаридов. Представлены методики по определению молекулярной массы и элементного состава. Проведено описание методов отбора и подготовки проб растительного материала.

Глава 3 посвящена совершенствованию аналитического метода оценки функциональных групп лигнина методом ^{31}P ЯМР спектроскопии. Изучено влияние замены пиридина-d5 в смеси растворителей на его недейтерируемый аналог. Поставлена и решена задача по снижению продолжительности и подбору параметров эксперимента для оптимизации процесса. Описаны эксперименты по подбору оптимальных условий анализа образцов на примере лигнина стеблей малины (*Rubus idaeus* L.). Установлено, что оптимизация параметров регистрации спектров ^{31}P ЯМР позволяет существенно снизить время съемки спектров без потери качества результата.

В **главе 4** представлены результаты исследования структурных особенностей 18 препаратов лигнинов, выделенных из хвойных пород, лиственных пород и травянистых растений. Приведены конкретные данные, указывающие на различия в химической структуре лигнинов, как внутри отдельных таксономических групп, так и в рамках различных семейств растений.

Глава 5 содержит результаты исследований сорбционных свойств лигнинов методом твердотельной ЯМР спектроскопии. Проведено изучение сорбции паров воды на примере лигнинов березы повислой (*Bétula pendula*) и ели обыкновенной (*Picea abies*) как наиболее типичных представителей лиственных и хвойных пород древесины. Полученные данные о распределения молекул воды по центрам гидратации в макромолекулах свидетельствовали о том, что две трети сорбированных молекул воды приходится на ароматическую часть и одна треть на алифатическую.

Вопросы и замечания

1. Литературный обзор составлен, в основном, на базе информации, изложенной в известных монографиях и книгах. По этой же причине (некоторое игнорирование новых публикаций) не упоминаются лигнины, содержащие такие структурные единицы, как катехил (С) и 5-гидроксигваяцильные (5Н) единицы.

2. Литературный обзор содержит ряд ненужных, с точки зрения темы диссертационной работы, литературных данных. В частности, нет никакой необходимости в приведении рис. 2, на котором изображена молекулярная структура целлюлозы.

3. Цифровые значения молекулярных масс лигнинов следует считать весьма приблизительными, поскольку калибровка хроматографической системы проводилась по образцам полистиролсульфоната натрия, т.е. по эталонам совершенно иного, чем у лигнинов, типа химической структуры.

4. Часть 4.4. посвящена обсуждению проблемы использования лигнинов в различных отраслях промышленности. Эту информацию можно было либо разместить в «Литературном обзоре», либо дополнить этот раздел своим практически разработанным способом «валоризации» лигнинов.

5. В диссертации представлены экспериментальные данные о функциональных группах различных типов и сорбционных свойствах

препаратов. Возникает вопрос, имеется ли какая-то взаимосвязь между определенными функциональными группами и сорбцией молекул воды?

6. Диссертантом выполнен большой объем аналитических работ по определению различных углеводов в растительном сырье, хотя это не входило в цели и задачи диссертационной работы. Возникает вопрос о необходимости проведения этих измерений, поскольку результаты этих исследований не нашли отражения в выводах.

7. По тексту диссертации встречаются опечатки. Нарушен порядок нумерации рисунков (стр. 86, 90).

Несмотря на отмеченные недостатки, работа, безусловно, соответствует необходимому научному уровню и требованиям к кандидатским диссертациям.

Заключение

Диссертационная работа Сыпаловой Ю.А. «Исследование структурных особенностей лигнинов высших растений методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса» является законченной научно-квалификационной работой, содержащей новое решение актуальной научной задачи – изучение структурных особенностей лигнинов древесных и недревесных растений методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса, имеющей существенное значение для 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 своей актуальности, научной новизне, практической значимости полученных результатов, личному вкладу автора в науку о химии и технологии переработки древесины и лигнина представленная диссертация соответствует паспорту специальности 4.3.4. и п.9. Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением

Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Сыпалова Юлия Александровна 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 утвержден единогласно на заседании Отдела радиозэкологии Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (протокол № 5 от 08 августа 2023 года).

Ведущий научный сотрудник
лаборатории миграции радионуклидов и
радиохимии Института биологии
ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
доктор химических наук по специальности 02.00.06.
Химия высокомолекулярных соединений.
профессор

А.П.Карманов

Заведующий отделом радиозэкологии
Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
кандидат биологических наук
по специальности 03.00.01 «Радиобиология»

О.В. Раскоша

167982, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 24
Тел.: (8212) 24-53-78
E-mail: info@frc.komisc.ru