

Отзыв официального оппонента

доктора химических наук, профессора Васильева Александра Викторовича
на диссертационную работу Вигуля Дмитрия Олеговича
«Физико-химические основы каталитического окисления древесного сырья и отходов
агропромышленного комплекса в ароматические альдегиды»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4 – физическая химия

Физико-химические процессы переработки возобновляемого древесного и др. растительного сырья имеют большое значение для получения новых практически значимых веществ и материалов. Особое значение в этой области уделяется валоризации лигнина, технологический и экономический потенциал которого до сих пор полностью не использован. В связи с этим *актуальность диссертационной работы* Вигуля Д.О. обусловлена важностью исследования физико-химических закономерностей при окислительных превращениях лигнина, приводящих к получению таких ценных соединений как ароматические альдегиды: ванилин, сиреневый альдегид и пара-гидроксibenзальдегид.

В литературном обзоре диссертации рассмотрены вопросы, касающиеся строения лигнинов хвойных и лиственных пород древесины с указанием основных типов связей между фенилпропановыми структурными единицами (ФПЕ) лигнина. Подробно проанализированы сведения по методам окисления лигнинов, ведущих к образованию ванилина, сиреневого альдегида, пара-гидроксibenзальдегида и др. веществ. Рассмотрено окисление нативных и технических лигнинов с помощью нитробензола и кислородом с участием катализаторов. Отмечается, что максимальный выход ароматических альдегидов достигается в условиях нитробензольного окисления. По литературным данным проанализировано влияние условий окисления (температура, время, катализатор, pH раствора, массоперенос реагентов и др. факторы) на выходы целевых продуктов – ванилина и сиреневого альдегида. Приведены предполагаемые механизмы окисления лигнинов. На основании анализа литературных данных диссертант делает вывод о существовании такой важной проблемы при получении ароматических альдегидов из технических лигнинов или древесины как повышенный расход кислорода и связанное с этим увеличение расхода щелочи вследствие окисления и других органических субстратов присутствующих в реакционной среде. В связи с этим автор диссертации обоснованно формулирует необходимость изучения физико-химических основ окисления лигнинов для оптимизации самого процесса окисления и повышения выходов целевых продуктов.

В первой части диссертационной работы Вигулем Д.О. исследован предгидролиз древесины сосны для удаления гемицеллюлоз, чтобы сократить количество кислорода и щелочи при получении ванилина из древесины. Предгидролиз осуществляли в кислых (концентрированной соляной кислотой, газообразным хлористым водородом) или щелочных (10%-ным водным раствором гидроксида калия) условиях. Действительно, было

Получено ИХХТ СО РАН
02 апреля 20 24,
Вход № 287.Р-13-08/01

установлено, что предгидролиз позволяет в разы снизить расход кислорода и щелочи в окислительном процессе. И, что самое важное, повышает выход ванилина до значений нитробензольного окисления! В качестве причин снижения расходов реагентов автор диссертации отмечает, в том числе, и такие интересные факты, как изменение маршрутов окисления лигнина из-за генерирования ингибиторов радикально-цепного окисления, а также образования более реакционноспособных форм лигнина, дающих ванилин с повышенной селективностью.

Последний экспериментальный фактор натолкнул Вигуля Д.О. на мысль о кинетической неоднородности лигнина в процессе его окисления до ванилина. По предположению автора лигнин состоит из двух фракций: первая быстро окисляется до ванилина, а вторая более конденсированная, содержащая связи C5-C5, C5-O-C и C5-β между ФПЕ, окисляется медленнее и дает меньше ванилина.

Вторая часть диссертации посвящена окислению костры льна, содержащей значительное количество лигнина. Здесь наблюдаются такие же закономерности как и при окислении лигнина древесины: выход ванилина увеличивается после проведения предгидролиза растительного сырья. Автором работы подробно исследованы факторы, влияющие на процесс окисления костры льна: влияние объема реакционной массы и скорости перемешивания и пр. на скорость поглощения кислорода. Предложены соответствующие уравнения, описывающие данные физико-химические процессы.

Исследовано окисление и др. растительного сырья: коры кедра, лузги подсолнечника, шелухи гречихи. Однако, выходы ванилина были намного меньше по сравнению с древесиной сосны или кострой льна

В отдельной части работы исследовано превращение катализатора – сульфата меди, который, как установлено автором, переходит в оксид меди(I) Cu_2O и осаждается при окислении льняной костры на её поверхности.

Научная новизна и теоретическая значимость диссертации состоит в исследовании физико-химических закономерностей окисления лигнина до ароматических альдегидов с использованием стадии предгидролиза древесины или др. растительного сырья; установлении кинетической неоднородности лигнина в процессах его окисления.

Практическая значимость диссертационного исследования заключается в разработке способа получения ванилина с максимально возможным выходом из древесины сосны, а также костры льна, которая является наиболее перспективным сырьем для синтеза ванилина.

Цели и задачи поставленные в диссертации полностью реализованы.

Достоверность результатов диссертации и *обоснованность сделанных выводов* обеспечивается использованием современных химических теоретических представлений и

экспериментальных подходов при интерпретации результатов, включая широкое и квалифицированное применение физико-химических методов анализа.

Работа прошла серьезную *апробацию*, ее результаты доложены на 6 конференциях и представлены в 4 статьях в химических журналах и 14 тезисах докладов на конференциях.

По диссертации имеются следующие *вопросы и замечания*.

1. Автор диссертации осуществлял окисление лигнина кислородом при катализе сульфатом меди. Однако в работе не приводится предполагаемый механизм такого каталитического окисления. Какую роль выполняют ионы меди в этой реакции?

2. В литературном обзоре автор приводит механизм образования ванилина, который получается в результате ретро-альдольной реакции окисленных структур ФПЕ (стр. 27 диссертации). Возможны ли альтернативные механизмы формирования ванилина, например, путем окислительного разрыва связи углерод-углерод в бензильном альфа-положении ФПЕ?

3. Не пытался ли автор диссертации выделить менее реакционноспособную и более конденсированную часть лигнина для анализа её структуры с помощью физико-химических методов?

4. Объясняя меньший выход ванилина из травянистого сырья, на рисунке 30 (стр. 94 диссертации) автор работы приводит сравнительные схемы окисления лигнинов травянистых растений и хвойной древесины, отмечая, что окисление и последующая конденсация должна проходить быстрее для травянистых лигнинов. Однако, пара-гидроксифенильные фрагменты в травянистом лигнине имеют меньший потенциал окисления и меньшую нуклеофильность по сравнению с гваяцильными (4-гидрокси-3-метоксифенильными) фрагментами в хвойном лигнине. Поэтому ФПЕ хвойных лигнинов должны окисляться и конденсироваться быстрее, что противоречит предлагаемой автором схеме.

5. В работе имеется ряд опечаток. В русском языке слово «белОрусский» пишется через букву «О», а в белорусском через «А» (см. неправильное написание в автореферате на стр. 14 и в диссертации на стр. 68, 69, 76, 78). ФПЕ – это фенИлпропановая единица, а не фенОлпропановая (стр. 9, 93 диссертации).

Сделанные замечания ни в коей мере не умаляют основных достоинств диссертационной работы. Вигуль Д.О. выполнил актуальное, многоплановое и объемное научное исследование в области физической химии и химии древесины.

С результатами работы *следует ознакомить* основные научные центры, занимающиеся вопросами физической химии и переработки возобновляемых растительных ресурсов: Северный Арктический федеральный университет, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Иркутский институт

химии им. А.Е. Фаворского, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, Южно-Российский государственный политехнический университет.

В работе содержится *решение задачи*, существенной для физической химии в области получения из лигнина ценных веществ – ароматических альдегидов. Диссертация Вигуля Д.О. является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований выявлены физико-химические закономерности окисления лигнинов, что позволяет оптимизировать эти процессы и достичь максимальных выходов целевых продуктов – ароматических альдегидов. Это позволяет классифицировать данную диссертационную работу как серьезное научное достижение в области физической химии.

Таким образом, по актуальности темы, поставленным задачам, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора представленная диссертация Вигуля Дмитрия Олеговича на тему: «Физико-химические основы каталитического окисления древесного сырья и отходов агропромышленного комплекса в ароматические альдегиды» **полностью соответствует** требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (в последней ред.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Вигуль Дмитрий Олегович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 - физическая химия.

Я, Васильев Александр Викторович, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.228.04 и их дальнейшую обработку в соответствии с требованиями Минобрнауки РФ.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, профессор, директор института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности, заведующий кафедрой химии СПбГЛТУ им. С. М. Кирова

Васильев Александр Викторович

Контактные данные:

Телефон: +7

E-mail: al

Специальности, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
02.00.03 Органическая химия

Адрес места работы:

194021, г. Санкт-Петербург, Институтский переулок, д. 5Б.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С. М. Кирова».

Телефон: +7 (812) 217-92-46

E-mail: public@spbftu.ru



01 февраля 2024 г.

Собственноручную подпись
Васильева А.В.
Ф.И.О.
Управление по кадрам
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный лесотехнический
университет имени С.М. Кирова»
удостоверяет
Венюстникова О.Н.
« 01 » 02 2024 г.