

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки

Институт биохимической физики
им. Н.М. Эмануэля
Российской академии наук
(ИБХФ РАН)

Косыгина ул., д. 4, Москва, 119334,
Тел.: (499) 137-64-20, факс: (499) 137-41-01
E-mail: ibcp@sky.chph.ras.ru

ОКПО 40241274, ОГРН 1037739274308

ИНН/КПП 7736043895/773601001

17.01.2025 № 12113-6215/8

на № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБУН ИБХФ им.
Н.М. Эмануэля РАН

Дхн профессор Курочкин И.Н.

« 16 » января 2025 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук на диссертацию Боровковой Валентины Сергеевны «Физико-химические закономерности новых процессов выделения и модификации нерегулярных полисахаридов древесины хвойных», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность диссертационной работы

Поиск альтернативы синтетическим ресурсам, пагубно влияющих на окружающую среду и человечество в целом, является одной из первостепенных мировых задач. Современные тенденции переработки природного растительного сырья в химической отрасли, несомненно, открывают перспективы существенного преобразования химической технологии с использованием экологически чистых и биовозобновляемых источников сырья. Наиболее востребованным направлением в этой области является переработка лигноцеллюлозной биомассы (ЛЦБ) для производства ценных химических продуктов. Однако, в традиционных процессах переработки ЛЦБ акцентом является извлечение, преобразование и очистка

Получено ИХХТ СО РАН
20 января 2025 г.
Вход № 2878-23-08/09

целлюлозного компонента, в то время как гемицеллюлозы остаются в качестве побочного продукта без дальнейшего использования. Крупнотоннажные отходы гемицеллюлоз, не менее перспективного материала, ставят под сомнение рациональное использование всего химического потенциала растительной биомассы. Немаловажным является и тот факт, что уже разработанные на сегодняшний день методы комплексной переработки лигноцеллюлозного сырья, помимо разрыва сложных химических связей, сопровождаются протеканием побочных реакций гидролиза, разрушающих полимерную структуру гемицеллюлоз, что вносит соответствующие ограничения в их дальнейшее практическое применение. В связи с этим тема диссертационной работы Боровковой Валентины Сергеевны «Физико-химические закономерности новых процессов выделения и модификации нерегулярных полисахаридов древесины хвойных», несомненно, является актуальным направлением в области физической химии и химической технологии переработки древесины.

Объем и структура диссертационной работы

Работа выполнена в Институте химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН (ИХХТ СО РАН), изложена на 126 страницах, содержит 48 рисунков, 17 таблиц, состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы из 229 наименований. Автореферат в полной мере отражает материал диссертационной работы.

Во **введении** представлено обоснование актуальности темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, обоснована научная новизна и практическая значимость результатов, перечислены основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации материалов диссертации.

В **первой главе** приведен анализ литературных данных о составе и строении гемицеллюлоз различного растительного сырья, методах их выделения из лигноцеллюлозной биомассы, способах модификации и оценки биологической активности.

Во **второй главе** приведено описание материалов, реактивов и экспериментальных установок, используемых для выделения гемицеллюлоз из древесины хвойных (лиственница, ель) методом окислительной делигнификации в

среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода». Описаны методики модификации полисахаридов сульфатирующим комплексом «сульфаминовая кислота – органическое основание – органический растворитель», а также функционализации многоосновными карбоновыми кислотами с разной длиной углеродной цепи и кислотностью.

Представлен комплекс физико-химических методов исследования для характеристики состава и строения нативных и модифицированных гемицеллюлоз: ИК-спектроскопия, рентгеновская дифракция, сканирующая электронная микроскопия, термогравиметрический анализ, гель-проникающая хроматография, газовая хроматография, ЯМР-спектроскопия, элементный анализ и химические методы.

Приведены параметры оценки антиоксидантной и антикоагулянтной активностей гемицеллюлоз и их функционализированных производных с помощью стандартной методики ингибирования свободных радикалов модельного соединения 1,1-дифенил-2-пикригидразида и методов биохимического анализа (тесты РеаКлот-гепарин и на агрегацию тромбоцитов), соответственно.

В **третьей главе** представлены результаты исследования влияния активаторов в процессе получения полисахаридов методом окислительной делигнификации древесины хвойных (лиственница, ель) в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода», и приведены данные о функционализации гемицеллюлоз с получением новых производных. Комплексом физико-химических методов исследования установлены состав и строение полученных полисахаридов. В работе приведена оценка их биологической активности. Соискатель Боровкова В.С. провела комплексное научное исследование, полностью соответствующее поставленным цели и задачам.

Выводы сформулированы четко, являются ясными и лаконичными.

Научная новизна исследования и полученных результатов

Научная новизна диссертационной работы заключается в установлении влияния природы активаторов на селективность выделения из природного органического сырья водорастворимых полисахаридов с высокой чистотой, низкой полидисперсностью и определенными конформационными характеристиками.

Впервые предложена схема реакции на основе сульфатирующего комплекса «сульфаминовая кислота – мочевины – 1,4-диоксан» в процессе функционализации гемицеллюлоз хвойных. Установлены параметры процесса, позволяющие получать производные полисахаридов с высокой степенью замещения без деструкции основной полимерной цепи.

Впервые описана зависимость образования внутри- и межмолекулярных сложноэфирных связей от строения сшивающих агентов и способа модификации гемицеллюлоз многоосновными карбоновыми кислотами.

Практическая значимость диссертационной работы

Результаты, полученные соискателем данной работы, не вызывают сомнений и представляют теоретический и практический интерес. Способ селективного выделения полисахаридов методом окислительной делигнификации в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода» может быть использован для утилизации отходов растительного сырья. Предложенные в работе методы получения полисахаридов и их функционализации с сохранением полимерной структуры могут быть применены при производстве ценных химических продуктов с широким спектром востребованных свойств. Кроме того, результаты биохимического анализа полученных продуктов свидетельствуют о перспективах использования гемицеллюлоз и их сульфатированных производных в медицине и фармакологии.

Степень достоверности результатов исследования

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, обоснованы экспериментальными данными с применением современных физико-химических методов исследования (гель-проникающая хроматография, газовая хроматография, ИК- и 2D ЯМР-спектроскопии, элементный анализ, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия), не противоречат известным положениям физической химии и базируются на воспроизводимых результатах.

Апробация работы и публикации

При проведении научных исследований по теме диссертации была проведена качественная и обширная апробация работы. Результаты, изложенные в диссертации,

докладывались и обсуждались на международных и российских научных конференциях. Работа выполнялась в соответствии с планами проекта гос. задания, грантов РФФИ, РНФ и КФН. При этом Боровкова В.С. принимала непосредственное участие в реализации данного научного направления исследований; проведении экспериментальной работы по выделению, функционализации и оценке биологической активности полисахаридов; обработке полученных результатов и подготовке публикаций. По теме диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ. Опубликовано материалы и тезисы 4 докладов на международных и российских конференциях.

По диссертации Боровковой Валентины Сергеевны возникли следующие вопросы и замечания:

1. Структурные формулы представлены в виде разных по качеству картинок. Следовало бы соблюдать единообразие приведенных структурных формул, чтобы они имели одинаковое качество и стиль.
2. В тексте диссертации не совсем корректно используется термин «гемицеллюлозы». Встречаются неправильное склонение и единственное число.
3. На стр. 20 приведено сокращение гидроксиметилфурфурола на английском языке, а следовало привести на русском.
4. В таблице 10 (стр. 82) проведен скрининг растворителей в реакции сульфатирования галактоглокоманнана. Почему при схожих выходах и параметрах растворителей не используется диглим?
5. У каждого моносахаридного звена в полимере, в среднем, имеется три реакционноспособных гидроксильных группы, что справедливо для структур арабиногалактана и галактоглокоманнана. Степень замещения в полученных в данной работе образцах при сульфатировании составляет не более 1,5 фрагментов на структурное звено. Почему реакция не идет дальше и возможно ли путем использования данной системы или других реагентов получить высокозамещенные полисахариды?

Указанные замечания носят дискуссионный характер, не снижая научной ценности диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа Боровковой Валентины Сергеевны «**Физико-химические закономерности новых процессов выделения и модификации нерегулярных полисахаридов древесины хвойных**» написана грамотным научным языком, имеет четкую логическую структуру и является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная задача, имеющая существенное значение для физической химии процессов переработки возобновляемого растительного сырья. Автором разработан новый окислительный метод выделения и последующей модификации природных нерегулярных полисахаридов древесины хвойных с использованием экологичных реагентов, установлены физико-химические закономерности этих процессов.

По актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Боровковой В.С. соответствует требованиям ВАК РФ пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Соискатель Боровкова Валентина Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв на диссертацию и автореферат Боровковой Валентины Сергеевны был заслушан, обсужден и одобрен на научном семинаре лаборатории Кинетики и механизмов ферментативных и каталитических реакций (0501), протокол №1 от 14 января 2025 года.

Отзыв подготовлен член-корреспондентом РАН, профессором

Сергеем Дмитриевичем Варфоломеевым

16.01.2025 г.

119334, Российская Федерация, г. Москва, ул. Косыгина, 4, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук; e-mail: director@sky.chph.ras.ru; тел. дирекции: 8 (499) 137-6420; тел. ученого секретаря: 8 (495) 939-7439.

Ученый секретарь ИБХФ РАН, к.с.

С.И. Скалацкая