

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.228.04, СОЗДАННОГО НА  
БАЗЕ Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный  
исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения  
Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН), ПО ДИССЕРТАЦИИ НА  
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 04 февраля 2025 г. № 2

О присуждении **Боровковой Валентине Сергеевне**, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Физико-химические закономерности новых процессов выделения и модификации нерегулярных полисахаридов древесины хвойных» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 12 ноября 2024 года (протокол заседания № 11) диссертационным советом 24.1.228.04, созданным на базе федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН) (660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50), приказ о создании диссертационного совета № 47/нк от 30 января 2017 года.

Соискатель Боровкова Валентина Сергеевна, 25 марта 1997 года рождения, в 2021 году окончила магистратуру федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский федеральный университет» по направлению 04.04.01 Химия. С 01 октября 2021 года по 30.09.2025 год очно обучается в аспирантуре ФИЦ КНЦ СО РАН по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, специальность 02.00.04 – Физическая химия. Кандидатские экзамены сданы по следующим дисциплинам: Физическая химия, История и философия науки, Иностранный язык (Английский язык). Работает младшим научным сотрудником лаборатории каталитических превращений возобновляемых ресурсов Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН (ИХХТ СО РАН).

Диссертация выполнена в лаборатории каталитических превращений возобновляемых ресурсов ИХХТ СО РАН.

Научный руководитель – кандидат химических наук, доцент Маляр Юрий Николаевич, старший научный сотрудник лаборатории каталитических превращений возобновляемых ресурсов ИХХТ СО РАН.

Официальные оппоненты:

Тимофеева Мария Николаевна, доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник отдела тонкого органического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт

катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН);

Торлопов Михаил Анатольевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии растительных полимеров Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» (Институт химии Коми НЦ УрО РАН),

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, г. Москва, в своем **положительном** отзыве, подписанном Варфоломеевым Сергеем Дмитриевичем, членом-корреспондентом РАН, профессором (лаборатория кинетики и механизмов ферментативных и каталитических реакций), указала, что научная новизна диссертационной работы заключается в установлении влияния природы активаторов на селективность выделения из природного органического сырья водорастворимых полисахаридов. 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. <...> Диссертационная работа является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная задача, имеющая существенное значение для физической химии процессов переработки возобновляемого растительного сырья. 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 РФ 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.

Соискатель имеет по теме диссертации 10 опубликованных работ, из них 6 статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Результаты работы доложены на конференциях различного уровня. Работы посвящены окислительным методам выделения гемицеллюлоз с применением различных активаторов надуксусной кислоты, проведению модификации нерегулярных полисахаридов методами сульфатирования и кросс-сшивки, изучению физико-химических закономерностей этих процессов, оценке биологической активности гемицеллюлоз и их производных.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:



1. **Borovkova V.S.**, Malyar Y.N., Sudakova I.G., Chudina A.I., Skripnikov A.M., Fetisova O.Yu., Kazachenko A.S., Mirosnikova A.V., Zimonin D.V., Ionin V.A., Seliverstova A.A., Samoylova E.D., Issaoui N. Molecular characteristics and antioxidant activity of spruce (*Picea abies*) hemicelluloses isolated by catalytic oxidative delignification // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27, Iss. 1. – P. 266.

2. Malyar Y.N., **Borovkova V.S.**, Kazachenko A.S., Fetisova O.Y., Skripnikov A.M., Sychev V.V., Taran O.P. Preparation and characterization of di- and tricarboxylic acids-modified arabinogalactan plasticized composite films // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15, Iss. 9. – P. 1999.

3. Chudina A.I., Malyar Y.N., Sudakova I.G., Kazachenko A.S., Skripnikov A.M., **Borovkova V.S.**, Kondrasenko A.A., Mazurova E.V., Fetisova O.Yu., Ivanov I.P. Physicochemical characteristics of polysaccharides from catalytic and noncatalytic acetic acid-peroxide delignification of larch wood // *Biomass Conversion and Biorefinery*. – 2021. – Vol. 13, Iss. 11. – P. 9765-9774.

4. Malyar Y.N., Vasilyeva N.Y., Kazachenko A.S., **Borovkova V.S.**, Skripnikov A.M., Mirosnikova A.V., Zimonin D.V., Ionin V.A., Kazachenko A.S., Issaoui N. Modification of arabinogalactan isolated from *Larix sibirica* Ledeb. into sulfated derivatives with the controlled molecular weights // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26, Iss.17. – P. 5364.

5. Kazachenko, A.S., Malyar, Y.N., Vasilyeva, N.Yu., Fetisova O.Yu., Chudina A.I., Sudakova I.G., Antonov A.V., **Borovkova V.S.**, Kuznetsova S.A. Isolation and sulfation of galactoglucomannan from larch wood (*Larix sibirica*) // *Wood Science and Technology*. – 2021. – Vol. 55. – P. 1091–1107.

6. Drozd N.N., Kuznetsova S.A., Malyar Y.N., Kazachenko A.S., **Borovkova V.S.**, Berezhnaya Y.D. Thrombin and factor Xa hydrolysis of chromogenic substrates in the presence of sulfated derivatives of galactomannan and galactoglucomannan natural gels // *Pharmaceutics*. – 2022. – Vol. 14, Iss. 12. – P. 2678.

На автореферат диссертации поступило 7 отзывов. Все отзывы положительные.

Краткий обзор вопросов и замечаний, содержащихся в отзывах ведущей организации, официальных оппонентов д.х.н., доцента Тимофеевой М.Н. (ИК СО РАН), к.х.н. Торлопова М.А. (Институт химии Коми НЦ УрО РАН) и на автореферат д.х.н., профессора Захаровой Л.Я. и к.х.н. Гайнановой Г.А. (ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН), к.х.н., доцента Скорика Ю.А. (Филиал НИЦ "Курчатовский институт" - ПИЯФ - ИВС), к.х.н. Ломовского И.О. (ИХТТМ СО РАН), к.б.н. Сутормина О.С. (БУ ВО «Сургутский государственный университет»), д.х.н. Евлашин С.А. (Сколтех), д.х.н. Ларионова В.А. (ФГБУН ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН), к.х.н. Кустова А.Л. (МГУ имени М. В. Ломоносова):

1. В таблице 10 (стр. 82) проведен скрининг растворителей в реакции сульфатирования галактоглоукоманна. Почему при схожих выходах и параметрах растворителей не используется диглим?

2. Возможно ли путем использования данной системы сульфатирования или других реагентов получить более высокозамещенные полисахариды?
3. Хорошо было бы в литературном обзоре также обсудить состояние дел в России в данном направлении. А также сделать сравнительную таблицу всех имеющихся методов выделения гемицеллюлоз с указанием их преимуществ и недостатков.
4. Данные в таблице 5 указывают, что добавка активатора снижает  $M_w$  в ряду  $TiO_2 > MnSO_4 \geq (NH_4)_6Mo_7O_{24}$ . В тоже время, выход гемицеллюлоз снижается в ряду:  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} > MnSO_4 \geq TiO_2 \gg H_2SO_4$ . Какая роль этих добавок?
5. Выход гемицеллюлоз и молекулярно-массовые характеристики гемицеллюлоз лиственницы снижаются в ряду:  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} > MnSO_4 \geq TiO_2 \gg ZnSO_4$ . Кроме того, распределение образующихся моносахаридов снижается в ряду  $MnSO_4 > (NH_4)_6Mo_7O_{24} > TiO_2 \gg ZnSO_4$ . Какая роль этих добавок в данном случае?
6. Известно, что состав, строение и запасы гемицеллюлоз существенно зависят от сезонности и места произрастания растений-производителей. В случае практического применения, как соискатель предлагает нивелировать данные обстоятельства variability сырьевой базы?
7. С. 67, вопрос к рис. 21. На графиках ДТГ наблюдается эффект существенного снижения температуры начала основного разложения для образцов, полученных в присутствии серной кислоты и  $Mo^{6+}$  по сравнению с образцами, полученными в системе без активатора. С чем это связано?
8. С чем связано увеличение характеристической вязкости гемицеллюлоз с молекулярной массой менее 5000?
9. Необходима более детальная характеристика продуктов взаимодействия карбоновых кислот с арабиногалактаном.
10. Какие физико-химические свойства растворителей оказались ключевыми при сульфатировании гемицеллюлоз?
11. Почему была выбрана температура 90-100 °C и время выдержки 3-4 часа? Какие параметры процесса окислительной делигнификации оказали наибольшее влияние на выход гемицеллюлоз?
12. В чем заключается новизна предложенной схемы реакции с использованием сульфаминовой кислоты и мочевины? Как она отличается от существующих методов?
13. На изображениях 9 и 10 отсутствует масштабная метка. Хотелось бы увидеть более детальную картину полученных волокнистых структур.
14. На Рисунке 1 не совсем ясно почему отличаются активаторы для ели и лиственницы; в первом случае в пятом столбце использовали серную кислоту, а в другом случае цинковую соль?
15. Известно, что любое биодоступное сырье очень отличается по составу и свойствам в зависимости от происхождения, насколько подходы, разработанные в данной работе, будут применимы для древесины лиственных пород?



Все присланные отзывы отмечают актуальность выполненной работы, ее научную новизну и практическую значимость. Достоверность результатов ни у кого из приславших отзывы сомнений не вызвала.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован наличием широко известных публикаций в области физической химии высокомолекулярных соединений растительного сырья, что позволяет наиболее полно и квалифицированно оценить научную и практическую ценность рассматриваемой диссертации.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

- установлено влияние природы активаторов ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и условий процесса делигнификации на выход, состав, строение и конформационные характеристики полисахаридов древесины ели и лиственницы;
- предложена схема реакции сульфатирования гемицеллюлоз ели и лиственницы комплексом «сульфаминовая кислота – мочевины» в среде 1,4-диоксана, определены параметры этого процесса, позволяющие получать производные полисахаридов с высокой степенью замещения без деструкции основной полимерной цепи;
- показано образование сложноэфирных внутри- и межмолекулярных связей между гемицеллюлозами хвойных и многоосновными карбоновыми кислотами.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

установленные автором физико-химические закономерности процессов выделения и модификации гемицеллюлоз из древесины ели и лиственницы вносят существенный вклад в физическую химию природных органических соединений.

**Применительно к проблематике диссертации** эффективно использован комплекс современных физико-химических методов исследования и анализа: ИК- и 2D ЯМР-спектроскопия, гель-проникающая и газовая хроматография, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, элементный анализ.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

- предложенные в работе методы получения полисахаридов и их функционализации с сохранением полимерной структуры могут быть использованы при производстве востребованных химических продуктов;
- показана перспективность применения гемицеллюлоз и их сульфатированных производных для получения препаратов с антиоксидантными и антикоагулянтными свойствами.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

- воспроизводимость полученных экспериментальных результатов;
- согласованность данных, полученных различными физико-химическими методами исследования с использованием сертифицированного оборудования;
- использование баз данных и научных электронных библиотек;

- обоснованность экспериментальными данными основных положений и выводов диссертации.

**Личный вклад соискателя состоит:**

в непосредственном участии в постановке цели и задач диссертационного исследования; в планировании и проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных данных и их представлении на конференциях, подготовке научных публикаций.

В ходе защиты диссертации критических замечаний не было. Соискатель Боровкова В.С. ответила на задаваемые в ходе заседания вопросы.

На заседании 04 февраля 2025 года диссертационным советом сделан вывод, что представленная диссертация Боровковой В.С. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная задача, имеющая существенное значение для физической химии природного растительного сырья. Установлено влияние условий выделения и модификации водорастворимых полисахаридов древесины ели и лиственницы на состав, строение, конформационные характеристики и биологическую активность полученных продуктов.

Диссертационный совет принял решение присудить Боровковой Валентине Сергеевне **ученую степень кандидата химических наук.**

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: **за - 17, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.**

Заместитель председателя  
диссертационного совета



Кузнецов Борис Николаевич

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Бурмакина Галина Вениаминовна

07 февраля 2025 года