

ОТЗЫВ

официального оппонента 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 исследования

В настоящее время проблема утилизации растительных отходов путем их комплексной переработки, образующихся в значительных объемах в лесозаготовительной, деревообрабатывающей и сельскохозяйственной отраслях, является одной из важных задач, стоящих перед человечеством. Наряду с этим в современном мире с каждым годом растет спрос на новые экологически безопасные технологии переработки растительного сырья в продукты с высокой добавочной стоимостью. Растительная биомасса, в том числе и древесина, обладая уникальными свойствами, строением и компонентным составом, является органическим сырьем, при грамотном воздействии на которое возможно получить как ценнейшие химические биологически активные препараты, так и полуфабрикаты - чистые компоненты древесины для химической промышленности. Для получения потенциально востребованных продуктов в народном хозяйстве требуется разработка новых технологий комплексной переработки возобновляемого растительного сырья. В связи с этим диссертационная работа Боровковой В.С., несомненно, является актуальной.

Цель диссертации

Целью данной диссертации являлось изучение физико-химических закономерностей новых окислительных методов выделения и последующей модификации полисахаридов из древесины хвойных, установление состава, строения и свойств полученных полисахаридов и их производных.

В достижения данной цели решались следующие задачи:

1. Исследовать влияние активаторов процесса окислительной делигнификации на выход, состав и конформационные характеристики гемицеллюлоз из древесины хвойных.
2. Установить механизмы действия активаторов и растворителей в процессе сульфатирования гемицеллюлоз комплексами на основе сульфаминовой кислоты.
3. Изучить влияние способа получения и строения сшивающих агентов при функционализации гемицеллюлоз многоосновными карбоновыми кислотами.
4. С использованием комплекса физико-химических методов определить состав и строение полученных новых производных гемицеллюлоз.
5. Установление взаимосвязей между химическим составом, строением и биологической активностью новых синтезированных материалов.

Объем и структура работы

Диссертационная работа построена традиционным способом и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы, включающего 229 наименований. Текст диссертации изложен на 126 страницах машинописного текста и содержит 17 таблиц и 48 рисунков.

В рамках **литературного обзора** диссертации Боровковой В.С. приведен анализ литературных данных о составе и строении гемицеллюлоз различного растительного сырья, методах их выделения из лигноцеллюлозной биомассы, способах модификации гемицеллюлоз, способах оценки их биологической активности. Кроме того, рассмотрены основные подходы к модификации гемицеллюлоз, позволяющие получать ценные химические продукты. Основное внимание обращено анализу структуры как гемицеллюлоз, так и их производных с применением спектральных и хроматографических методов. Кратко рассмотрены основные методы анализа биологической активности гемицеллюлоз и их производных.

На основе имеющейся в литературе информации автором была выбрана стратегия диссертационного исследования и основные направления работы.

Экспериментальная часть представлена в **главе 2**, в которой приведены основные методы делигнификации древесины и выделения гемицеллюлоз. Описаны методики химической модификации гемицеллюлоз, а также методы, используемые для их характеристики.

Глава 3 состоит из трех разделов. В *первом разделе* приведены результаты выделения гемицеллюлоз из древесины хвойных пород деревьев (лиственница и ель) методом окислительной делигнификации. Процесс проводили с применением активаторов надуксусной кислоты: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, MnSO_4 , TiO_2 , ZnSO_4 , H_2SO_4 . В результате проделанной работы определены основные параметры процесса (температура, время реакции и соотношение реагентов), позволяющие контролировать состав образующихся продуктов. Определены оптимальные условия.

Во *втором разделе* приведены данные по химической модификации выделенных гемицеллюлоз – сульфатирование галактоглокоманна ели, арабиногалактана лиственницы и галактоглокоманна лиственницы. В этом разделе основное внимание было обращено на установление основных факторов (природа растворителя, продолжительность процесса, температура реакции, природа активатора), влияющих как на скорость процесса, так и на выход и строение получаемых продуктов. Определены основные кинетические параметры исследуемых реакций. На основании полученных данных предложены механизмы протекания реакций.

В *третьем разделе* приведены данные по оценке биологической активности полученных материалов: антиоксидантная активность гемицеллюлоз ели и антикоагулянтная активность сульфатированных производных гемицеллюлоз лиственницы.

Завершают диссертационную работу выводы и список цитированной литературы, из которых более 80% опубликовано за последние 15 лет.

Научная новизна и практическая значимость работы

В диссертационной работе Боровковой В.С. большая часть исследований сделана впервые. Впервые установлено влияние 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.

Считаю, что полученные результаты Боровковой В.С. послужат базой для дальнейших разработок новых экологически безопасных технологий переработки растительного сырья в продукты с высокой добавочной стоимостью.

Публикации

Материалы диссертации изложены в виде 6 статей, опубликованных в журналах, индексируемых в базах данных SCOPUS и Web of Science и рекомендованных ВАК РФ, и представлены на 4 российских и международных конференциях. Приведенный список публикаций свидетельствует о высокой оценке научным сообществом работ автора.

Таким образом, на основании анализа текста работы и публикаций автора, можно констатировать, что поставленные задачи полностью решены, цель работы достигнута. Представленные в работе выводы четко сформулированы, они являются обоснованными и полностью отражают полученные результаты.

Публикации полностью отражают основное содержание диссертации. Диссертация и автореферат, в целом, хорошо написаны, хотя, на мой взгляд, иногда и излишне сжато. Полезным представляется и выбранный автором подход, в соответствии с которым каждая глава завершается небольшим заключением. Содержание автореферата соответствует основным идеям и выводам диссертации.

Замечания

1. На мой взгляд, было бы неплохо в литературном обзоре также обсудить состояние дел в России в данном направлении. Также было бы неплохо сделать таблицу, в которой проведено сравнение всех имеющихся методов выделения гемицеллюлоз с указанием их преимуществ и недостатков.

2. В таблице 4 (стр. 61) приведен суммарный выход продуктов, полученный в результате окислительной делигнификации древесины ели. Однако, время реакции (3 или 4 ч) не указано. Согласно этой таблицы, добавки активатора снижают выход гемицеллюлоз (по сравнению с процессом без их добавления). А данные в таблице 5 (стр. 63) указывают, что природа активатора влияет на молекулярно-массовые характеристики гемицеллюлозы. M_w снижается в ряду $TiO_2 > MnSO_4 \geq (NH_4)_6Mo_7O_{24}$. В тоже время, природа активатора влияет на выход гемицеллюлоз и снижается в ряду: $(NH_4)_6Mo_7O_{24} > MnSO_4 \geq TiO_2 \gg H_2SO_4$. Согласно рисунку 18 (стр. 62) распределение образующихся моносахаридов (кроме серной кислоты) не зависит от их природы. Какая роль этих добавок?

3. В реакции окислительной делигнификации древесины лиственницы согласно данным таблицы 7 (стр. 69) выход гемицеллюлоз возрастает после введения активаторов (по сравнению с процессом без их добавления). Выход гемицеллюлоз и молекулярно-массовые характеристики гемицеллюлозы снижаются в ряду: $(NH_4)_6Mo_7O_{24} > MnSO_4 \geq TiO_2 \gg ZnSO_4$. Кроме того, данным, показанным на рисунке 22 (стр. 70), распределение образующихся моносахаридов зависит от природы активатора и снижается в ряду $MnSO_4 > (NH_4)_6Mo_7O_{24} > TiO_2 \gg ZnSO_4$. Какая роль этих добавок в данном случае?

Вопросы и замечания по работе носят частный характер и не снижают ее научной ценности. В целом, диссертация Боровкова Валентина Сергеевна представляет собой законченную научно-квалификационную работу, вносящую существенный вклад в

понимание процессов переработки растительного сырья. Работа полностью соответствует паспорту заявленной специальности 1.4.4. «Физическая химия».

На основании проведенного анализа, можно констатировать, что представленная работа отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор, Боровкова Валентина Сергеевна достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. «Физическая химия»

Официальный оппонент

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),

Я, Тимофеева Мария Николаевна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку

16.01.2025



Тимофеева Мария Николаевна

ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ИК СО РАН);
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, ИК СО РАН
Контактный телефон ИК СО РАН: +7(383)330-82-69
Факс: +7(383)330-80-56,
E-mail: bic@catalysis.ru
адрес официального сайта: <http://catalysis.ru>

Подпись Тимофеевой М.Н. заверяю:
Ученый секретарь ИК СО РАН, к.х.н.



Дубинин Юрий Владимирович