

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу **Боровковой Валентины Сергеевны**
«Физико-химические закономерности новых процессов выделения и модификации
нерегулярных полисахаридов древесины хвойных»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4. Физическая химия

Задача полной и комплексной переработки компонентов возобновляемого растительного сырья не является новой, однако интерес к ней постояен. Решение этой задачи практически значимо, и эта значимость возрастает по мере исчерпания традиционных ресурсных баз, роста отдачи от внедрения более экологически-безопасных технологий и материалов. Хотя проблема комплексной переработки хвойной древесины – одного из главных возобновляемых ресурсов нашей страны – существует давно, экономически приемлемых технологий до сих пор не разработано. Среди причин одно из главных мест занимает отсутствие последовательного каскада процессов переработки сравнительно минорных компонентов высокомолекулярных соединений древесины таких как гемицеллюлозы в продукты высокого передела. Например, существующие способы переработки растительного сырья приводят к сильной деградации макромолекулярных цепей гемицеллюлоз; в недостаточной мере разработаны методы химической модификации полимеров этой группы и исследованы полезные свойства производных на их основе.

В диссертационной работе Валентины Сергеевны выявлены физико-химические закономерности, необходимые для создания комплекса эффективных, природосберегающих технологий начиная от выделения гемицеллюлоз и заканчивая их модификацией в продукты с возможностью практического применения и высокой добавленной стоимостью. Так, рассмотрены системы на основе уксусной кислоты и перекиси водорода для использования в ключевой стадии извлечения гемицеллюлоз из лигноцеллюлозного комплекса хвойных растений. Осуществлён анализ активаторов этого процесса, влияния параметров процесса на молекулярно-массовые характеристики выделяемых полисахаридов, их моносахаридный состав и термическую стабильность. Далее осуществлён синтез сложных эфиров гемицеллюлоз, в частности сульфатированных производных и эфиров ди- и трикарбоновых кислот. Выделены основные физико-химические закономерности процессов этерификации, сделан первичный анализ свойств синтезированных производных. В стандартных сравнительных тестах получены интересные данные об антиоксидантной активности гемицеллюлоз и гемосовместимости сульфатированных производных.

С учетом вышеизложенного, диссертационная работа В.С. Боровковой направленная на раскрытие физико-химических основ перспективных процессов выделения и

Получено ИХХТ СО РАН
14 января 2025 г.
Вход. № 2878-23-08/03

модификации гемицеллюлоз отличается научной актуальностью и практической значимостью. Научная новизна исследования заключается в установлении физико-химических закономерностей, определяющих влияние параметров процессов выделения и модификации на структуру и свойства получаемых полисахаридов: определены механизмы действия активаторов и характеристик растворителей на процесс сульфатирования гемицеллюлоз; установлено влияние строения многоосновных карбоновых кислот и режимов синтеза на характеристики получаемых эфиров; выявлены первичные взаимосвязи между строением гемицеллюлоз хвойных растений и их способностью к реакции с липофильным радикалом. Несомненной заслугой соискателя является вектор исследования, направленный на разработку именно природосберегающих технологий.

Композиция диссертационной работы выполнена в классическом виде, содержит введение включающее обоснование темы исследования и его задач; экспериментальную часть, где представлена необходимая информация о реактивах, оборудовании и применённых методах; раздела «Результаты и их обсуждение» с представлением экспериментальных данных, расчётов и их комплексного анализа. Работа хорошо структурирована, разделы логично и последовательно дополняют друг друга.

Большой объем экспериментального материала, использование адекватных поставленным задачам методик исследования и приемов статистической обработки полученных результатов свидетельствуют о несомненной достоверности проведенного автором исследования. Кроме того, достоверность полученных в работе результатов обеспечивается использованием современного научного оборудования, известных и аттестованных методов определения содержания компонентов, непротиворечивостью экспериментально полученных результатов фундаментальным научным представлениям в данной области и воспроизводимостью данных.

Материалы работы представлены в 6 опубликованных статьях, входящих в перечень рецензируемых изданий, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых международными библиографическими базами данных, а также в 4 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Автореферат, как по своей структуре, так и по сути изложения материала полностью соответствует обсуждению основных результатов, описанных в диссертации. Оформление автореферата соответствует требованиям ВАК Минобрнауки РФ.

Вопросы и замечания:

Наибольшее количество замечаний относятся к литературному обзору, который хотя и вполне отражает современные тенденции в рассматриваемой и смежных областях, однако содержит многочисленные опечатки, несогласованные предложения и другие погрешности.

Особенно это заметно при сравнении с другими разделами диссертационной работы, для которых таких замечаний почти нет. Примеры таких предложений приведены ниже, опечатки, сомнительные места и противоречия выделены.

- 1) С. 13 «На сегодняшний день целлюлоза выступает в качестве доминирующего зеленого биополимера...» «зеленого».
- 2) С.34 «В настоящее время наиболее широко применяется метод сульфатирования полисахаридов с использованием комплексов серного ангидрида с в органических растворителях».
- 3) С.35 «В целом, методики сульфатирования с данными реагентами сходны с методиками, в которых используются с комплексы серного ангидрида».

Замечания общего и дискуссионного характера по тексту диссертационной работы

- 1) Для многих рисунков и схем не сделана адаптация на русский язык, например рис. 17, 23, 26, 28, 33, 38 и другие.
- 2) С.6 «В связи с этим данные полисахариды отличаются друг от друга физическими, физико-химическими и биологическими свойствами».
Обычно под биологическими свойствами понимается черты, присущие живым организмам. Возможно, более подходящим является устоявшийся термин «биологическая активность».
- 3) С.48 «Раствор с осадком выдерживали в холодильнике в течение 12 часов...». В описании метода отсутствует поддерживаемая температура.
- 4) С.49, рис.16, соединения типа $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ названы в тексте «активаторами», на рисунке обозначены как «катализаторы».

Данные замечания носят технический характер не снижают общей положительной оценки научной и экспериментальной частей работы.

Вопросы

- 1) Известно, что состав и строение, а также извлекаемые запасы гемицеллюлоз существенно зависят от сезонности и места произрастания конкретных растений-продуцентов. В случае практического, даже малотоннажного производства, как соискатель предлагает нивелировать данные обстоятельства вариабельности сырьевой базы и следующие из этого научно-технологические сложности?
- 2) С. 60 и далее, вопрос к разделу «3.1.1 Окислительная делигнификация древесины ели»
По мнению соискателя, почему применение активаторов приводит к снижению выхода целевых гемицеллюлоз?

3) С. 67, вопрос к рис. 21.

На графиках ДТГ наблюдается эффект существенного снижения температуры максимальной скорости потери массы для образцов, полученных в присутствии серной кислоты и Mo^{6+} по сравнению с образцами, полученными в системе без активатора. Разница составляет ~ 50-60 °С. Эффект слабо коррелирует с увеличением кислорода в образцах (табл. 6). С чем это связано? Это может быть автокатализ карбоксильными/карбонильными группами или действуют иные факторы? Каково остаточное содержание активаторов в продукте?

4) С. 72 и далее, рис.24. Для подтверждения структуры выделенных полисахаридов приведены двумерные спектры ЯМР. По какой причине такой анализ не осуществлён для полисахаридов, выделенных из ели? С другой стороны, для гемицеллюлоз ели сделан анализ характеристической вязкости и параметров уравнения Марка – Куна, а для выделенных полисахаридов лиственницы такого анализа нет. Также для полисахаридов лиственницы отсутствуют данные элементного анализа. Одинаковые данные позволяют провести комплексное сравнение полимеров и методов, что без сомнения могло добавить работе новое качество.

5) С. 102. «Как правило, используемый метод сушки не влияет на термические свойства образцов. Тем не менее, образцы адипината, цитрата и оксалата арабиногалактана, прошедшие лиофилизацию, подвергаются более сильной термической деструкции по сравнению с термически высушенными образцами».

По мнению соискателя в чём может быть причина такой разницы?

6) С. 105 3.3.2 Антикоагулянтная активность сульфатированных производных гемицеллюлоз лиственницы. Считается, что интерес для клинической практики представляют соединения, показывающие в тесте РеаКлот-гепарин и подобных активность свыше 100. На взгляд соискателя, какие перспективы у сульфатированных производных гемицеллюлоз в этом отношении? Возможно ли повышение данного показателя, например, путем изменения степени сульфатирования, дополнительной функционализации и/или изменением молекулярной массы рассматриваемых полимеров?

Диссертация Боровковой Валентины Сергеевны, представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является научно-квалификационной работой, содержит решение задач по выявлению физико-химических закономерностей, необходимых для создания новых природосберегающих технологий выделения и химической модификации гемицеллюлоз хвойных растений.

По актуальности тематики, научной новизне и практической значимости полученных результатов, диссертационная работа Валентины Сергеевны на тему «Физико-химические

Диссертация Боровковой Валентины Сергеевны, представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является научно-квалификационной работой, содержит решение задач по выявлению физико-химических закономерностей, необходимых для создания новых природосберегающих технологий выделения и химической модификации гемицеллюлоз хвойных растений.

По актуальности тематики, научной новизне и практической значимости полученных результатов, диссертационная работа Валентины Сергеевны на тему «Физико-химические закономерности новых процессов выделения и модификации нерегулярных полисахаридов древесины хвойных», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук полностью соответствует требованиям п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Торлопов Михаил Анатольевич

кандидат химических наук, 02.00.04 Физическая химия

старший научный сотрудник лаборатории «Химии растительных полимеров» Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН), 167000, г. Сыктывкар, Первомайская, 48

Согласен на обработку персональных данных

Подпись Торлопова Михаила Анатольевича заверяю

Ученый секретарь Института химии

ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, к

Клочкова Ирина Владимировна

« 28 » декабря 2024 г.