

ОТЗЫВ официального оппонента  
на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук  
Пиковского Ильи Ивановича «Анализ молекулярного состава природного  
лигнина методом масс-спектрометрии на основе орбитальной ионной  
ловушки с фотоионизацией при атмосферном давлении»  
по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия»

Диссертационная работа выполнена в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова». Она посвящена актуальной теме – разработке новых аналитических методов на основе быстро развивающейся современной инструментальной базы аналитической химии биологических и природных объектов сложного состава.

**Актуальность темы.** Сложность и вариабельность состава лигнина вызывает необходимость использовать для характеристики его состава наиболее информативные методы. Автор выбрал масс-спектрометрию высокого разрешения (МСВР) с фотоионизацией при атмосферном давлении (ФИАД), что позволяет характеризовать состав лигнина на молекулярном уровне. Однако эти методы должны быть адаптированы к анализируемому объекту как в плане проведения эксперимента, так и обработки результатов. Поэтому цель - разработать комплекс методических подходов для анализа препаратов лигнина с помощью МСВР-ФИАД и характеристики его химического состава на молекулярном уровне с применением метода масс-спектрометрии Orbitrap с ФИАД – является актуальной и перспективной для изучения структуры лигнина.

Это предполагало изучение и оптимизацию условий фотохимической ионизации лигнина при атмосферном давлении (природа допанта, температура ионного источника, скорость подачи реагентов) на эффективность ионизации, определить оптимальные условия проведения масс-спектрометрического анализа и регистрации масс-спектров лигнина, а

также способов обработки экспериментальных данных для определению содержания в препаратах лигнина структурных единиц различных типов, способ экспрессной классификации лигнинов по их происхождению на основе молекулярного состава, оптимизацию подхода на основе дефектов масс Кендрика.

Предложенными методами изучены реальные препараты лигнинов.

**Научная новизна.** Изучено влияние природы допанта, температуры ионного источника и скорости потока реагентов на эффективность ионизации лигнина в режиме ФИАД. Показано, что применение высокоосновных апротонных растворителей на порядок увеличивает интенсивность сигналов олигомеров лигнина в масс-спектрах. Максимумы зависимостей эффективности ионизации лигнина в условиях ФИАД-МС достигаются при температуре ионного источника равной 500 °С и диапазона скоростей потока подачи растворителя 0.2–0.25 мл/мин.

Предложен новый способ экспрессного определения содержания синрингильных, гваяцильных и п-оксифенильных структурных единиц в препаратах лигнина, основанный на одновременной активированной соударениями диссоциации всех ионов-предшественников лигнинных олигомеров в широком диапазоне  $m/z$ . Достоверность получаемых результатов подтверждена путём их сравнения с независимыми методами пиролитической газовой хроматографии/масс-спектрометрии и нитробензольного окисления.

Предложен новый подход к определению элементных составов лигнинных олигомеров с высокими молекулярными массами на основе концепции дефектов масс Кендрика при использовании фенилпропановых структурных единиц в качестве базовых звеньев макромолекул.

Показана возможность более глубокой дифференциации лигнинов внутри отдельных классов, примером чего является метод экспрессной классификации лигнинов по их ботаническому происхождению, на основе хемометрического подхода.

На основании комплементарного анализа методами ФИАД МС и спектроскопии ЯМР предложены структуры олигомеров лигнина осоки.

#### **Обоснованность и достоверность научных положений и выводов.**

Достоверность полученных результатов обеспечивалась использованием современного хроматографического и масс-спектрометрического оборудования и высококласной техникой эксперимента. Результаты работы прошли апробацию на научных конференциях и семинарах.

**Практическая значимость работы.** Разработанные аналитические подходы для характеристики химического состава лигнинов, экспрессной классификации по их ботаническому происхождению, экспрессного определения содержания синрингильных, гваяцильных и п-оксифенильных структурных единиц в препаратах лигнина были применены в аналитической практике.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, выводов, списка используемых сокращений и списка цитируемой литературы из 199 наименований. Объем диссертации - 163 страницы, включая 53 рисунка и 27 таблиц.

В главе 1 дан обзор литературы, содержащий общие сведения о структуре, физико-химических свойствах и процессах биосинтеза лигнина, основные методы выделения и анализа состава лигнина и структуры макромолекул, рассмотрено использование масс-спектрометрии с различными видами ионизации.

На основе анализа литературных данных сделаны выводы, подтверждающие актуальность темы диссертационной работы и обосновывающие постановку цели и задач исследования.

Глава 2 посвящена экспериментальной части – описанию оборудования, материалов и методов исследования.

В главе 3 рассматриваются вопросы влияния природы допанта, параметров ионного источника и разрешения масс-анализатора на эффективность ионизации и вид масс-спектров лигнина с целью их

оптимизации. Изучена фрагментация модельных соединений – мономеров и димеров лигнина в условиях ФИАД.

В главе 4 на основании изучения процессов активированной соударениями диссоциации (ДАС) олигомеров лигнина разработана оригинальная экспрессная методика определения содержания структурных единиц лигнина на основе ФИАД-МС/МСВР с широкополосной диссоциацией, активированной соударениями.

В главе 5 подробно рассмотрены методы математической обработки масс-спектрометрических данных, визуализации химического состава и классификации лигнинов на основе «образов», отражающих вклад всех детектируемых соединений. Использование дефектов масс Кендрика на основе фенилпропановых единиц, значительно упрощает визуализацию получаемых массивов масс-спектрометрических данных.

Глава 6 посвящена применению разработанных подходов для анализа малоизученных лигнинов осои двудомной и крапивы.

В целом диссертация является законченным исследованием, представляет решение актуальных задач, объединенных общим подходом. Следует отметить также рациональный подход к характеристике сложной структуры лигнинов с привлечением дополнительной информации от различных методов, в первую очередь двумерной ЯМР-спектроскопии.

Диссертация написана хорошим языком, хотя встречаются досадные неточности в формулировках (интенсивности ионов и т.п.), материал изложен логично, после каждого раздела дано обобщающее заключение.

По работе имеется ряд замечаний.

В обзоре рассмотрены методы исследования, но мало данных об известных сведениях о молекулярном составе лигнина. Учитывая, что целью работы является в том числе и «характеристика его химического состава на молекулярном уровне», краткий обзор таких данных следовало бы привести.

С.68. Рис.14 – обозначение оси ординат – полный ионный ток, хотя по смыслу и согласно подписи к рис. это интенсивности пиков ионов с массой,

показанной на оси абсцисс. Ср. с рис.12 (с.65), где обозначение оси ординат  $\log(I)$ .

С.75 и 76 – дискриминация ионов – неправильный термин, по-видимому имеется в виду разделение.

С.94. Недостаточно подробно описана техника вычисления H, G, S – единиц лигнина, не приведена конкретная формула расчета соотношения сингильных, гваяцильных и п-гидроксифенильных структурных фрагментов с указанием масс соответствующих ионов и коэффициентов (если они есть).

С.100. Границы масс для определения картины молекулярного состава лигнина взяты от массы фенола до 1000. Какую часть это составляет от общего количества материала лигнина? Судя по рис. 17 (С. 110) – около 1/3 для можжевельника. Что можно сказать об остальном материале?

С.105 – указана только одна размерность матрицы для МГК – число образцов 16, не указано, какие масс-спектры, при каком разрешении, какая предварительная обработка данных (нормировка, преобразование и т.п.)

С.108 – Упомянутая в тексте РСЗ-компонента отсутствует в обозначениях на рис.36.

С.111 – Непонятна ссылка на рис. 34.

С.115 – Перепутаны номера рисунков. Отсылка к рис.40 в тексте должна относиться по-видимому к рис.41, а отсылка к Рис.38 на с.116 – к рис.42.

С.131 – Непонятна отсылка к табл.24, которая не относится к данному разделу, и спектрам HSQC ЯМР. Нет сравнения данных по соотношению (H/G/S), полученных методом ЯМР, с методом, предложенным автором.

Эти замечания не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку диссертационного исследования.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия» (по химическим наукам), а

также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Пиковской Илья Иванович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

г.н.с., и.о. зав. лабораторией аналитической экотоксикологии

Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН

Бродский Ефим Соломонович

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

Контактные данные:

тел.: +7(499)135-13-80, e-mail: efbr@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

05.11.11 – Хроматография и хроматографические приборы

Адрес места работы:

119071, Москва, Ленинский проспект, дом 33,

Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова Российской академии наук, Лаборатория аналитической экотоксикологии.

Тел.: +7 (499) 135-13-80; e-mail: efbr@mail.ru

Подпись сотрудника Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН Е.С. Бродского удостоверяю:



Подпись Бродского Е.С.  
Зав. канц. ИПЭЭ РАН  
31 " 10 2022г.