

## Заключение диссертационного совета МГУ.014.5

по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Решение диссертационного совета от «16» ноября 2022 г. № 3

О присуждении **Пиковскому Илье Ивановичу**, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «**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** принята к защите диссертационным советом 14 сентября 2022 года, протокол № 2.

Соискатель **Пиковской Илья Иванович** 1994 года рождения, в 2020 году окончил очную аспирантуру ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова» по специальности 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины.

Соискатель работает в должности младшего научного сотрудника на базе центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» САФУ имени М.В. Ломоносова. Диссертация выполнена в ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова».

Научный руководитель – кандидат химических наук, доцент **Косяков Дмитрий Сергеевич**, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова», директор. Официальные оппоненты:

**Бродский Ефим Соломонович**, доктор химических наук, Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова Российской академии наук, главный научный сотрудник, и.о. заведующего лабораторией;

**Перминова Ирина Васильевна**, доктор химических наук, профессор, МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, кафедра медицинской химии и тонкого органического синтеза, главный научный сотрудник;

**Темердашев Азамат Зауалевич**, доктор химических наук, ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», кафедра аналитической химии, старший научный сотрудник; дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Соискатель имеет 17 опубликованных работ, в том числе 17 работ по теме диссертации, из них 5 статей, опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности **1.4.2 – Аналитическая химия**:

1. Kosyakov D.S., **Pikovskoi I.I.**, Ul'yanovskii N.V. Dopant-assisted atmospheric pressure photoionization Orbitrap mass spectrometry – an approach to molecular characterization of lignin oligomers // *Analytica Chimica Acta*. 2021. V. 1179. 338836. (Импакт-фактор Web of Science – 6.558, Q1).

2. Faleva A.V., **Pikovskoi I.I.**, Pokryshkin S.A., Chukhchin D.G., Kosyakov D.S. Features of the Chemical Composition and Structure of Birch Phloem Dioxane Lignin: A Comprehensive Study // *Polymers*. 2022. V. 14. № 5. P. 964 – 979. (Импакт-фактор Web of Science – 4.329, Q1).

3. **Пиковской И.И.**, Косяков Д.С., Шаврина И.С., Ульяновский Н.В. Изучение лигнина крапивы (*Urtica dióica*) методом масс-спектрометрии на основе орбитальной ионной ловушки с фотоионизацией при атмосферном давлении // *Масс-спектрометрия*. 2019. № 1. С. 237–243. Импакт-фактор RSCI – 0.391. (перевод: **Pikovskoi I.I.**, Kosyakov D.S., Shavrina I.S., Ul'yanovskii N.V. Study of Nettle (*Urtica dióica*) Lignin by Atmospheric Pressure Photoionization Orbitrap Mass Spectrometry // *Journal of Analytical Chemistry*. 2019. V. 74. № 14. P. 1412–1420. Импакт-фактор Web of Science – 1.069, Q4).

4. **Пиковской И.И.**, Косяков Д.С., Фалёва А.В., Шаврина И.С., Кожевников А.Ю., Ульяновский Н.В. Изучение лигнина осоки (*Cárex*) методами масс-спектрометрии высокого разрешения и спектроскопии ядерного магнитного резонанса // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2020. № 10. С. 2004–2012. Импакт-фактор RSCI – 1.222. (перевод: **Pikovskoi I.I.**, Kosyakov D.S., Faleva A.V., Shavrina I.S., Kozhevnikov A.Yu., Ul'yanovskii N.V. Study of the sedge (*Cárex*) lignin by highresolution mass spectrometry and NMR spectroscopy // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. 2020. V. 69. № 10. P. 2004–2012. Импакт-фактор Web of Science – 1.222, Q3).

5. **Пиковской И.И.**, Ульяновский Н.В., Горбова Н.С., Косяков Д.С. Изучение лигнина методом масс-спектрометрии на основе орбитальной ионной ловушки с фотоионизацией при атмосферном давлении: роль спектрального разрешения // *Масс-спектрометрия*. 2021. № 1. С. 20–27. Импакт-фактор RSCI – 0.391. (перевод: **Pikovskoi I.I.**, Ul'yanovskii N.V., Gorbova N.S., Kosyakov D.S. Study of Lignin by Atmospheric Pressure Photoionization Orbitrap Mass Spectrometry: Effect of Spectral Resolution. // *Journal of Analytical Chemistry*. 2021. V. 76. № 14. P. 1610–1617. Импакт-фактор Web of Science – 1.069, Q4).

На диссертацию и автореферат поступило 5 дополнительных отзывов, все положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался их высокой компетентностью в области аналитической химии, в том числе в области хроматомасс-спектрометрии, хемотрики и анализа природных объектов, а также наличием публикаций в соответствующей сфере по теме диссертации соискателя.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований содержится решение задач, имеющих значение для развития аналитической химии:

**Определено**, что максимальная эффективность ионизации лигнина достигается с применением высокоосновного апротонного растворителя диоксана в качестве допанта в режиме фотохимической ионизации при атмосферном давлении.

**Разработан** новый способ экспрессного определения содержания синрингильных, гваяцильных и п-гидроксифенильных структурных единиц в препаратах лигнина, основанный на одновременной активированной соударениями диссоциации всех ионов-предшественников лигнинных олигомеров в широком диапазоне  $m/z$ .

**Предложен** способ экспрессной классификации лигнинов по их ботаническому происхождению на основе сравнения тандемных масс-спектров с применением метода анализа главных компонент.

**Показана** перспектива применения разработанных подходов для более глубокой дифференциации биополимера внутри отдельных классов на примере лигнинов травянистых растений и лиственных пород древесины.

**Установлена** применимость разработанных методов для анализа малоизученных лигнинов травянистых растений и флэмы березы.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

1. Высокоосновные апротонные растворители, такие как ацетон, 1,4-диоксан и тетрагидрофуран, обеспечивают эффективную ионизацию лигнина в условиях ФИАД-МС с генерированием протонированных и депротонированных молекул лигнинных олигомеров.

2. Максимумы зависимостей эффективности ионизации лигнина в условиях ФИАД-МС достигаются при температуре ионного источника равной 500 °С и диапазона скоростей потока подачи растворителя 0,20–0,25 мл/мин.

3. Величина разрешающей способности масс-анализатора на основе орбитальной ионной ловушки, равная 70 000, позволяет проводить скрининговые исследования лигнина и достоверно определять элементные составы низкомолекулярной фракции лигнина. Разрешающая способность на уровне 280 000 обеспечивает наиболее полную характеристику элементных составов лигнинных олигомеров с молекулярными массами до 1 кДа.

4. Применение диссоциации, активированной соударениями, в широком диапазоне молекулярных масс лигнинных олигомеров при энергии соударения 10 эВ обеспечивает получение широкого набора низкомолекулярных продукт-ионов для экспрессного

определения содержания гваяцильных, сирингильных и п-гидроксифенильных структурных единиц лигнина.

5. Сочетание ФИАД-МС высокого разрешения на основе орбитальной ионной ловушки с методами визуализации химического состава на молекулярном уровне (диаграммы ван Кревелена) и сравнения масс-спектров с применением метода главных компонент позволяет осуществлять классификацию лигнинов по ботаническому происхождению и выявлять особенности молекулярного состава различных препаратов лигнина.

6. Применение концепции дефектов масс Кендрика и фенилпропановых структур в качестве базовых единиц Кендрика позволяет изучать молекулярный состав и структуры лигнинных олигомеров в расширенном диапазоне молекулярных масс.

На заседании **16 ноября 2022 года** диссертационный совет принял решение присудить **Пиковскому И.И.** ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 16 докторов наук по специальности 1.4.2, участвовавших в заседании, из 21 человек, входящего в состав совета, проголосовали: за - 17, против - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель заседания  
д.х.н., проф., академик РАН

Золотов Ю.А.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
к.х.н., с.н.с.

Ананьева И.А.

17.11.2022 года