В Диссертационный Совет 24.2.340.04.

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора химических наук, профессора Гринвальда Иосифа Исаевича на Диссертационную работу Ананичевой Светланы Андреевны на тему "РАДИКАЛЬНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ДЕСТРУКЦИИ КОМПОНЕНТОВ ТОРФА ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 - "Физическая химия"

Микроволновое излучение активно применяется при модификации химических веществ для получения востребованных материалов. Поэтому исследования в этой области актуальны, своевременны и имеют большое научное значение как для химической теории, так и разработки способов получения ценных химических продуктов.

Представленная диссертация посвящена **актуальной научной проблеме**, имеющей существенное значение для развития химии и химической технологии.

Диссертационная работа Ананичевой С.А. является комплексным исследованием. Поставленные задачи последовательно раскрыты в 4 главах работы. **Работа изложена** на 126 страницах, иллюстрирована 62 рисунками, 15 таблицами, 50 схемами, 10 уравнениями и включает 3 приложения. Работа состоит из Введения, Литературного обзора, содержащего теоретическую часть, Методологической части, двух глав основного текста, в которых описаны основные результаты, полученные при решении поставленных в диссертации задач, и проведено их обсуждение, а также Заключения, Списка сокращений, Списка литературы (164 источника) и 3 Приложений.

Во введении автор изложил общую характеристику работы, степень разработанности темы, актуальность исследования, отмечает недостаточную изученность механизмов начальных стадий деструкции компонентов торфа,

последовательность разрыва связей, роль вторичных радикальных процессов. Исходя из этого поставлены цели и задачи исследования и основные положения, выносимые на защиту. Перечислены основные пункты, указывающие на научную новизну исследования, теоретическую и практическую значимость, методологию, степень достоверности и апробация результатов, публикации и структура диссертации.

Первую главу автор начал с изложения обзора научной литературы. Описана роль торфа в промышленности Российской Федерации. Автор хорошо владеет информацией о микроволновой обработке и применении ее в химии, о механизмах взаимодействия микроволнового излучения с веществом, и методах моделирования деструкции органических веществ при помощи квантово-химических расчетов. Автор работы отмечает, что на территории Российской Федерации находятся обширные запасы торфа, в связи с чем он может служить источником углеродсодержащего сырья, а именно целлюлозы и гуминовых веществ, представленных гуминовыми и фульвовыми кислотами и др. Интенсивно развивается метод переработки торфа с использованием микроволнового излучения. Автор подчеркивает преимущества СВЧ-переработки торфа по сравнению с традиционными способами. Он указывает на то, что при высокой мощности микроволнового источника инициирование реакций в торфе происходит за счет тепловых эффектов. Для применения микроволнового излучения благоприятным условием является наличие полярных диэлектриков с высоким значением дипольного момента (7 Д и более). Перспективным направлением для развития микроволновой переработки могут быть процессы, включающие радикальные реакции с гомолитическим распадом. Наиболее распространенными и эффективными методами моделирования подобных процессов являются методы квантовой химии. Однако механизмы химических реакций, происходящих в торфе при воздействии микроволнового излучения, пока остаются малоизученными.

Во второй главе, методологической части, приводится информация об объектах исследования, подробно рассматриваются экспериментальные (элементный анализ, ИК-спектроскопия) и расчётные (квантовая химия, молекулярная динамика) методы, использованные для изучения химических реакций под действием микроволнового излучения.

Моделирование начальной стадии МВ деструкции компонентов торфа основано на применении методов квантовой химии с релаксированным сканированием. Для этого использована программа ORCA 5.0. Обработка первоначальных результатов проведена при помощи программы Unnevod v1. Для верификации методов использовались данные рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии из литературных данных. Таким образом, осуществлен подбор метода с оптимальными с точки зрения времени и точности расчета параметрами.

В третьей главе показано, что высокая интенсивность микроволнового излучения оказывает существенное воздействие на распределение и миграцию продуктов реакции. Для различных режимов работы источника нагрева, полученный твердый углеродный остаток был проанализирован на содержание углерода, водорода, азота и серы, а также был проведен ИК анализ торфа до и после воздействия микроволнового излучения. Оказалось, что ИК спектр углеродсодержащего остатка после микроволновой обработки имел менее интенсивные полосы, что говорит о снижении количества функциональных групп, идентифицируемых в ИК-диапазоне, причем значения соответствующих пиков для образцов, полученных после МВ и электронагрева, хорошо согласовывались. Полученные результаты позволили автору диссертации предположить, что одной из первых стадий пиролиза торфа под действием МВ излучения является отрыв H• или HO•.

В четвертой главе диссертации описаны результаты квантово - химического моделирования изменений, наблюдаемых при воздействии микроволнового излучения на компоненты торфа. Рассчитаны

геометрические параметры компонентов торфа (фульвовые кислоты, гуминовые кислоты, целлюлозы). Методы BP86, B3LYP-D3, B3LYP/6-31G* привели к сопоставимым результатам. Наименьшие вычислительные затраты достигнуты для метода BP86/def2-SVP, что позволяет считать его оптимальным для предварительного моделирования крупных систем с последующим уточнением методом B3LYP/def2-SVP. Поэтапная оптимизация моделей целлюлозы (от мономера глюкозы до полимера) позволила обнаружить линейную зависимость энергии и дипольного момента от числа звеньев. Расчетная структура фульвовой кислоты имеет неплоское строение из-за sp^3-гибридизации атомов углерода и наличия атомов кислорода в цикле. Представленный алгоритм демонстрирует свою эффективность при моделировании процессов разложения различных гуминовых соединений. Показано, что первичным процессом является распад периферийных связей гуминовых и фульвовых кислот с образованием радикалов H·, HO· или HOC·=O и радикального продукта остова. На второй стадии процесса чаще всего происходит образование молекулярного водорода, воды или углекислого газа, соответственно. Наиболее лабильными в гуминовых кислотах торфа являются связи с водородом (N-H, O-H), в фульвовых кислотах – связи между алифатическими атомами углерода (219 кДж/моль), в целлюлозах – связи, отвечающие за разрыв O-H связи и деполимеризацию (338 и 346 кДж/моль соответственно). Данные реакции по своему энергетическому барьеру превышают пороговое значение в 84 кДж/моль, что говорит о подходящих условиях для их ускорения при микроволнового излучении.

Кроме того, при сравнении энергий диссоциации подтверждена определяющая роль π-π-сопряжения атомов, водородных связей и гликозидных мостиков в обеспечении их стабильности компонентов торфа.

Полученные данные согласуются с известными из литературы результатами. Понимание этих параметров позволяет находить пути

оптимизации процессов переработки торфа и других целлюлозосодержащих материалов в энергоносители, сорбенты и другие химические продукты.

Новизна исследования и полученных результатов. Результаты работы Ананичевой С.А. обладают научной новизной:

Автором был впервые предложен и верифицирован комбинированный подход к моделированию начальных стадий термолиза высокомолекулярных компонентов торфа, основанный на сочетании методов теории функционала плотности, релаксационного сканирования периферийных связей и аппроксимации потенциальных кривых функцией Морзе.

Впервые методом релаксационного сканирования построены профили потенциальной энергии для разрыва периферийных связей в молекулах фульвовых, гуминовых кислот. Исходя из полученных данных, впервые доказан двухстадийный радикальный характер начальных стадий термической деструкции данных соединений: первичный гомолитический разрыв связей (O - H, C - H, C - C, C - O) с образованием радикалов H•, HO•, •COOH и последующие вторичные реакции этих радикалов с исходными молекулами, приводящие к формированию стабильных продуктов H_2, H_2O и CO_2.

Впервые с использованием аппроксимации потенциалом Морзе рассчитаны энергии диссоциации для различных типов периферийных связей в компонентах торфа и установлены ряды их относительной лабильности. Показано, что наиболее слабыми являются: в гуминовых кислотах - связи C - OC, O - H, N - H; в фульвовых кислотах - связи между ароматическим и неароматическим углеродом и C - O; в целлюлозе - связи, ответственные за деполимеризацию и дегидратацию.

Впервые проведено экспериментальное исследование влияния мощности микроволнового излучения на фракционный состав продуктов пиролиза торфа. Установлен оптимальный режим (500 Вт для лабораторной установки) и выявлен эффект закупорки системы летучими продуктами при

превышении оптимальной мощности, что описано как критический фактор, влияющий на распределение и миграцию продуктов реакции при масштабировании процесса.

Разработан и зарегистрирован комплекс программ для автоматизированной обработки и интерпретации результатов квантово-химических расчетов (выходные файлы пакета ORCA), позволяющий эффективно анализировать большие массивы данных при построении профилей потенциальной энергии и определять параметры диссоциации химических связей.

Практическая значимость результатов исследования состоит в возможности их применения в профессиональной деятельности специалистов для использования установленных закономерностей в прогнозировании состава продуктов пиролиза и оптимизации технологических режимов переработки торфа и других объектов природного происхождения. Результаты прошли достаточную апробацию: опубликованы в рецензируемых изданиях и представлены на научных конференциях. Описанные в диссертации результаты представлены в виде графиков и таблиц, что облегчает восприятие представленной информации.

Результаты диссертации опубликованы в 17 работах, в том числе 6 в рецензируемых научных журналах, индексируемых базами данных Web of Science / Scopus и 8 работ опубликованы в материалах различных научных конференций. Проведены государственные регистрации двух программ для ЭВМ и получен патент на изобретение.

Возражений принципиального характера к диссертационной работе у оппонента нет. Вместе с тем есть несколько **замечаний и пожеланий** к рецензируемой работе:

1) Из литературных источников известно, что твердые органические вещества лучше разлагаются под воздействием СВЧ излучения в присутствии

воды или комплексов с водой. Однако в работе вещества предварительно осушались перед термолизом. На мой взгляд, это приводит к снижению энергетической эффективности процесса.

2) Для измерения ИК-спектров твердых образцов в работе использовалась приставка НПВО. Возникает вопрос, почему не использовались традиционная техника подготовки образцов, в том числе с использованием таблеток на основе бромистого калия или суспензий в фторированном вазелиновом масле, хотя, на первый взгляд, применение этих методик могло бы дать более высокое качество спектров (лучшее разрешение и более низкий фон).

3) В теоретической части работы, с использованием квантовохимических расчетов, был предложен радикальный механизм термолиза органических субстратов при воздействии СВЧ излучения. Однако в экспериментах не было зафиксировано продуктов реакции, указывающих на такой характер превращений. С этой точки зрения, для обнаружения неустойчивых интермедиатов, было бы целесообразно осуществлять ввод газообразных продуктов реакции в ИК-спектрометр непосредственно из реакционной системы без предварительного отбора.

4) В работе был выбран метод B3LYP/def2-SVP для моделирования структуры компонентов торфа и его превращения при термолизе. Известно, что стандартные функционалы DFT имеют систематические ошибки для систем с водородными связями и дальними дисперсионными взаимодействиями. Однако в работе нет обоснования применения этого метода для рассмотренных систем.

Диссертационное исследование Ананичевой Светланы Андреевны «Радикальные механизмы деструкции компонентов торфа при инициировании микроволновым излучением», представленное к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – «Физическая химия» (химические науки) по объему выполненной работы, научному уровню, актуальности, научной новизне, значимости и практической полезности достигнутых результатов представляет собой завершенную

научно-квалификационную работу, в которой разработаны модели реакций начальных стадий микроволновой деструкции компонентов торфа, исследовано влияние микроволнового излучения на торф при разном уровне мощности источника излучения, что полностью **соответствует требованиям** Положения о присуждении ученых степеней, утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. **Автор диссертации, Ананичева Светлана Андреевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. - Физическая химия (химические науки).**

Я, Гринвальд Иосиф Исаевич, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.2.340.04, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент: Гринвальд Иосиф Исаевич
02.00.04 Физическая химия, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры «Технология электрохимических производств и химия органических веществ» института физико-химических технологий и материаловедения Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева»
603155, г. Нижний Новгород, ул. Минина, д.24, НГТУ, комн.1222,

Телефон: +79519112166, e-mail: grinwald@mts-nn.ru

дата: 24.11.2026

Подпись Гринвальда Иосифа Исаевича заверяю:

Ученый секретарь Ученого Совета НГТУ

Мерзляков Игорь Николаевич