**УТВЕРЖДАЮ**

И.О. ректора ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва»

д.м.н. _____ Балыкова Л.А

«_29_»_____10_____2026 г.

М.П.

# ОТЗЫВ
# ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»

на диссертационную работу

Ананичевой Светланы Андреевны «Радикальные механизмы деструкции компонентов торфа при инициировании микроволновым излучением», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа **Ананичевой С.А.** посвящена исследованию радикальных механизмов деструкции компонентов торфа при инициировании микроволновым излучением. Она представляет собой масштабное и разностороннее физико-химическое исследование, **актуальное** как с практической, так и с фундаментальной точек зрения. Установление соотношений радикальных механизмов деструкции компонентов торфа при инициировании микроволновым излучением способствует решению ряда научных и прикладных проблем.

**Содержание работы**

Диссертационная работа **Ананичевой С.А.** изложена на 129 страницах, содержит 15 таблиц, 61 рисунок, 10 уравнений, 50 схем и 164

библиографических ссылок. Работа состоит из введения, литературного обзора, включающего в себя теоретическую часть, методологическую часть, обсуждения результатов экспериментов, обсуждения результатов моделирования, выводов, списка сокращений, списка литературы, приложения 1, приложения 2 и приложения 3, посвященных результатам интеллектуальной деятельности.

**В первой главе (литературном обзоре)** описаны общие сведения о торфяном сырье, о применении микроволнового излучения в химии, о механизмах взаимодействия микроволнового излучения с веществом, и методах моделирования деструкции органических веществ. Автор работы критически анализирует литературные данные и резюмирует, 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. Одним из интенсивно развивающихся методов переработки торфа является микроволновый пиролиз, обладающий рядом преимуществ перед традиционными способами нагрева; при высокой мощности микроволнового источника инициирование реакций в торфе происходит за счет тепловых эффектов. Для применения микроволнового излучения благоприятными условиями являются наличие полярных диэлектриков с высоким значением дипольного момента (от 7 Д) и кажущейся энергией активации более 84 кДж/моль. Перспективным направлением для развития микроволновой переработки могут быть процессы, включающие радикальные реакции с гомолитическим распадом. Наиболее распространенными и эффективными методами моделирования подобных процессов являются гибридные методы теории функционала плотности. Однако химические превращения, происходящие в торфе под воздействием микроволнового излучения, пока остаются малоизученными.

**Во второй главе (методологической части)** приводится информация об объектах исследования, подробно рассматриваются экспериментальные

(ИК-спектроскопия, элементный анализ) и расчётные методы (квантовая химия, молекулярная динамика).

Моделирование начальной стадии микроволновой (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, разработанной автором диссертации. Для верификации методов использовались данные рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии. Таким образом, осуществлен подбор метода, который обеспечивает оптимальные по времени точности расчета параметрами. Были произведены расчеты дипольного момента компонентов торфа, поскольку это позволяет лучше объяснить инициирование процесса пиролиза при воздействии МВ излучения.

Оценка энергии деструкции связи была основана на аппроксимации результатов релаксированного сканирования уравнением Морзе, что позволило количественно описать разрыв связей в сложных органических структурах.

ИК - спектроскопия (Фурье-спектрометр ФТ-801) и элементный CHNS-анализ (Vario EL Cube) позволили идентифицировать функциональные группы и содержание углерода. Для оценки энергетической ценности использовались формулы С. А. Алиева и Д. И. Менделеева, а также проведено сравнение с результатами калориметрических измерений.

В **третьей главе** выявлено, что высокая скорость переработки оказывает существенное воздействие на распределение и миграцию продуктов реакции. Полученный при различных режимах работы источника нагрева твёрдый углеродный остаток был проанализирован на содержание углерода, водорода, азота и серы, а также был проведен ИК анализ торфа до и после воздействия МВ излучения. Оказалось, что ИК спектр углеродсодержащего остатка после МВ обработки имел менее интенсивные

полосы, что свидетельствует 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 диссертанту предположить, что одной из первых стадий пиролиза торфа под действием МВ излучения является отрыв радикалов H• или HO•.

В **четвертой главе** диссертации описаны результаты квантово-химического моделирования изменений, наблюдаемых при МВ воздействии на компоненты торфа. Рассмотрены варианты начальной стадии деструкции компонентов торфа. Рассчитаны геометрические параметры компонентов торфа (фульвовой кислоты, целлюлозы и гуминовых кислот). 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 моделирования крупных систем. Поэтапная оптимизация моделей целлюлозы (от мономера глюкозы до полимера) подтвердила линейную зависимость электронной энергии и дипольного момента от числа звеньев. Расчетная структура ФК демонстрирует 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 ГК и ФК с образованием радикалов H·, HO· или HOC·=O и радикального продукта полиароматической части. 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 – связи между алифатическими атомами углерода (219 кДж/моль), в целлюлозе – связи, отвечающие за разрыв O-H связей и деполимеризацию (338 и 346 кДж/моль соответственно). Данные реакции по своему энергетическому барьеру превышают пороговое значение

в 84 кДж/моль, что свидетельствует о подходящих условиях ускорения протекания реакций при МВ излучении.

Описаны механизмы инициирования термической деструкции компонентов торфа. Подтверждена ключевая роль π-π-сопряжения, водородных связей и гликозидных мостиков в обеспечении их стабильности. Полученные результаты согласуются с данными, описанными ранее в литературе, и открывают пути оптимизации процессов переработки торфа и других целлюлозосодержащих материалов в энергоносители, сорбенты и другие химические продукты.

**Результаты** работы Ананичевой С.А. **отличаются новизной.** 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. На основе анализа формы потенциальных кривых 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.

**Результаты диссертационной работы Ананичевой С.А. обладают практической значимостью.**

Исследование способствует расширению сфер использования технологии МВ переработки органических веществ, в частности торфа. Таким образом, можно получать высокомаржинальные продукты, такие как активированный уголь, жидкое и газообразное топливо. МВ излучение также может быть актуальным в таких направлениях, как упрочнение эпоксидной смолы, полимеризация, металлургия и т.д.

**Результаты диссертационной работы Ананичевой С.А. имеют теоретическую значимость.**

Методы современной квантовой химии дают возможность предсказывать важные кинетические характеристики реакции, такие как энергия активации. Поэтому при их использовании с практической точки зрения появляется возможность получения наборов данных для описания

различных реакций. Применение математических моделей, таких как потенциал Морзе, для описания химических процессов, позволяет более точно и без больших вычислительных затрат исследовать механизмы элементарных реакций. Однако, на основе потенциала Морзе можно не только строить поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для реакций, но и хранить полученную информацию в компактном и удобном для чтения и обработки формате. Разработанные в диссертации программы и подходы являются современным удобным инструментом для потоковой обработки результатов расчетов. Подобные массивы параметров прежде всего востребованы для обучения искусственного интеллекта и развития моделирования сложных реакций. Возникает потенциальная возможность практического использования для разработки методов переработки химических веществ при помощи развивающихся микроволновых методов.

**Выводы диссертации Ананичевой С.А. являются достоверными и обоснованными,** поскольку результаты измерений и компьютерных вычислений получены с использованием актуальных экспериментальных методов и расчётных подходов. Они воспроизводимы и согласуются с данными, полученными ранее в литературе. Достоверность результатов работы также подтверждается широкой **апробацией**: по материалам диссертации опубликовано 17 работ, в том числе 6 статей в научных журналах, индексируемых базами данных Web of Science / Scopus. 8 работ опубликованы в материалах различных научных конференций. Проведена государственная регистрация 2 новых программ для ЭВМ, и получен 1 патент на изобретение.

По содержанию диссертационной работы и представленным результатам имеются следующие вопросы и замечания:

1. В работе заявлена верификация методов для различных связей. На какой выборке и для каких эталонных соединений проводилась оценка? Как оценивалась погрешность для связей разных типов?

2. В Ваших моделях компонентов торфа вы использовали изолированные молекулы в газовой фазе. Как Вы обосновываете это приближение?

3. В реальных условиях торф содержит минеральные примеси (Al, Fe, Si, Ca). Ваши модели не учитывают примеси. Как это влияет на применимость ваших выводов к реальным процессам пиролиза?

Вышеприведённые замечания не снижают ценности диссертационной работы и не изменяют общей **положительной оценки.**

Результаты, представленные в диссертации, могут быть использованы в научно-исследовательском процессе в следующих организациях: Национальном исследовательском Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского, Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Новосибирском государственном университете, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете, Белорусском государственном университете.

Автореферат диссертационной работы является кратким изложением её основных разделов.

Выполненное исследование соответствует П.8. «Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц»; П.10. «Создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства» паспорта специальности 1.4.4. «Физическая химия» и критериям 9–14 Положения о присуждении учёных степеней.

Диссертация «Радикальные механизмы деструкции компонентов торфа при инициировании микроволновым излучением» Ананичевой С.А. полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям ВАК при Минобрнауке РФ, и рекомендуется к защите на

соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 - «Физическая химия».

**Диссертационная работа** Ананичевой Светланы Андреевны «Радикальные механизмы деструкции компонентов торфа при инициировании микроволновым излучением» подготовлена на актуальную тему, содержит новые научные результаты, представляет собой законченную научно-квалификационную работу и **соответствует требованиям** «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденной Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., **предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук**, а её автор, **Ананичева Светлана Андреевна**, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 - Физическая химия.

Диссертационная работа Ананичевой Светланы Андреевны «Радикальные механизмы деструкции компонентов торфа при инициировании микроволновым излучением» и отзыв ведущей организации на неё были обсуждены на семинаре кафедры физической химии Института наукоемких технологий и новых материалов ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва» (протокол № 13 от 14 октября 2026 г.). Работа получила положительную оценку.

Отзыв составил:

кандидат химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), доцент, заведующий кафедрой физической химии

Института наукоемких технологий и новых материалов ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва».

Томилин Олег Борисович

430005, Республика Мордовия,

г. Саранск, ул. Большевистская, 68

+7(8342)47-99-24

tomilinob@mail.ru

Подпись Томилина О.Б. заверяю
Начальник управления кадров
ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва»
Ю.В. Новикова