

ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н. **Бухтиярова Андрея Валерьевича** на диссертационную работу **Голубкова Виктора Александровича** «Физико-химические закономерности гидролиза целлюлозы и гидрирования моносахаридов на твердых кислотных и бифункциональных рутениевых катализаторах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Виктора Александровича Голубкова решает актуальную задачу современной физической химии и химии возобновляемого сырья – создание научных основ каталитической трансформации растительной биомассы. Замена жидких минеральных кислот твердыми кислотными катализаторами для гидролиза полисахаридов, а также разработка бифункциональных систем для последующего гидрирования моносахаридов – значимый шаг в направлении экологических технологий и устойчивой биоэкономики. Полученные результаты открывают перспективы для создания одностадийных процессов получения многоатомных спиртов (сорбита, ксилита и других), которые востребованы как пищевые добавки, сырье для фармацевтики, пластмасс и топливных компонентов. **Актуальность** работы обусловлена необходимостью создания импортозамещающих и экологически безопасных каталитических систем для гидролиза растительных полисахаридов и гидрирования моносахаридов, что соответствует глобальному тренду перехода от ископаемого сырья к возобновляемым ресурсам растительного происхождения.

Научная новизна. Исследован процесс гидролиза целлюлозы на твердых катализаторах с сильными и слабыми кислотными центрами, в результате чего установлены различия в механизмах гидролиза, которые связаны с образованием двойного электрического слоя у поверхности твердых кислот. Экспериментально подтвержден и интерпретирован синергический эффект общего и специфического кислотного катализа в реакции гидролиза

Получено ИХХТ СО РАН
08 мая 2026
Зам. № 2878-23-08/17

целлобиозы. Разработана кинетическая модель, описывающая температурный переход от синергизма к антисинергизму, которая учитывает несколько реакционных маршрутов, включая путь с двойной активацией субстрата аталевой кислотой и протоном. Установлены закономерности влияния кислотных групп углеродных носителей (Сибунит-4, СМК-3) на размер наночастиц рутения и их каталитическую активность в процессе гидрирования глюкозы. Продемонстрировано, влияние оксида ниобия на электронное состояние и дисперсность рутения в катализаторах на основе мезопористого силиката SBA-15.

Практическая значимость обусловлена высокой эффективностью разработанных каталитических систем: 2% Ru нанесённого на углеродные носители СМК-3 и Сибунит-4, а также на силикат SBA-15, модифицированный оксидами циркония и ниобия. Указанные катализаторы обеспечивают эффективное гидрирование глюкозы и ксилиты в исключительно мягких условиях – при температуре 60–70 °С и давлении водорода 5,5 МПа. Полученные данные создают научно-технический задел для внедрения процессов глубокой переработки лигноцеллюлозного сырья с получением востребованных сахарных спиртов – сорбита и ксилита.

Достоверность и обоснованность, представленных автором научных положений, результатов и выводов, сформулированных в диссертационном исследовании, определяется достаточным объемом надежного экспериментального материала, его глубоким и всесторонним анализом с опорой на устоявшиеся данные, приведенные в научной и научно-технической литературе, проведением оценки корректности полученных выводов и зависимостей. Достоверность результатов работы достигается использованием современных инструментальных физико-химических методов, включая: низкотемпературную адсорбцию азота, ПЭМ, РФЭС, ЭСДО, ИК, РФА, гелепроникающую хроматографию, ВЭЖХ, ГХ-МС.

Основные научные положения и полученные результаты прошли широкую **апробацию**. По теме диссертационного исследования опубликовано

5 статей в рецензируемых российских и зарубежных журналах, в том числе в высокорейтинговых. Публикации автора отражают содержание, основные результаты и выводы диссертационной работы. Основные научные результаты работы докладывались на международных и всероссийских конгрессах и конференциях, имеется 16 публикаций в сборниках конференций.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка используемых сокращений, а также списка литературы, включающего 270 наименований. Работа изложена на 140 страницах, содержит 37 рисунков, 13 таблиц. Изложение материалов в диссертации последовательно и логично. Автореферат в полном объеме представляет основные положения, результаты и выводы диссертационной работы.

Глава 1 (Литературный обзор) носит аналитический характер и закладывает теоретический фундамент исследования. Автор систематизирует современные представления о каталитической переработке углеводов, подробно останавливаясь на проблеме взаимодействия твердого субстрата (целлюлозы) с твердым кислотным катализатором в водной среде. Ключевое место в обзоре занимает критический анализ роли двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела фаз. Также рассмотрены вопросы каталитического гидрирования углеводов. Проведен обзор различных типов катализаторов, особое внимание уделено рутению как наиболее активному металлу в гидрировании карбонильных соединений в водной среде (превосходящему Pd и Pt). Обсуждаются преимущества и недостатки окисленных углеродных носителей и мезопористых силикатов типа SBA-15. На основе обзора сформулированы нерешенные вопросы, в частности, необходимость экспериментального подтверждения синергического эффекта общего и специфического кислотного катализа, изучение структурных изменений целлюлозы в процессе гидролиза, уточнение механизма гидролиза и взаимодействия твердых частиц катализаторов и целлюлозы, влияние

кислотных центров и создающих их компонентов носителей на структуру, электронное состояние и активность нанесенного рутения.

Глава 2 (Экспериментальная часть) достаточно подробно описывает объекты, методы синтеза и подходы к исследованию материалов и продуктов. Автор детально излагает методики окисления и сульфирования углеродных носителей (Сибунит-4, СМК-3), синтеза модифицированных силикатов (5Zr-SBA-15 и 10Nb/5-Zr-SBA-15), а также метод нанесения рутения. Представлен комплекс физико-химических методов исследования и анализа (порометрия, РФА, РФЭС, ПЭМ, ИК-спектроскопия, ТПВ). Приведены условия проведения каталитических экспериментов, методики расчета кинетических параметров с элементами статистического анализа.

Глава 3 посвящена исследованию механизма гидролиза целлюлозы на двух принципиально разных твердых кислотах: слабокислотном окисленном угле Sib450 и сильнокислотной смоле Amberlyst-15. Автор анализирует состав продуктов и, что особенно ценно, детально изучает изменения в самой целлюлозе (кристалличность, степень полимеризации, морфологию) после гидролиза. Показано, что механизмы различаются: катализатор со слабыми кислотными центрами гидролизует преимущественно аморфную часть, повышая кристалличность, тогда как катализатор с сильными кислотными центрами разрушает и кристаллические области. Эти данные интерпретированы в рамках предложенной автором концепции о различиях в строении двойного электрического слоя у поверхности сильных и слабых кислот, что и определяет эффективность взаимодействия «катализатор – субстрат».

Глава 4 представляет собой экспериментальное подтверждение теоретических предсказаний. В рамках исследования на модельной реакции гидролиза целлобиозы, с использованием смеси фталевой кислоты (аналог поверхностных групп окисленных углей) и соляной кислоты, автор впервые продемонстрировал синергетический эффект общего и специфического кислотного катализа по механизму двойной активации. При температуре 70-

80 °С наблюдается ускорение реакции, обусловленное синергизмом, в то время как при 90 °С происходит ее торможение. Предложена кинетическая модель, которая учитывает конкуренцию маршрутов с двойной и одиночной активацией, а также уменьшение доли комплекса субстрата с органической кислотой при повышении температуры.

Глава 5 посвящена гидрированию углеводов и разбита на два крупных раздела. В первом разделе изучено влияние кислотной модификации углеродных носителей (окисление, сульфирование) на размер наночастиц Ru и, как следствие, на активность в гидрировании глюкозы в сорбит. Установлено, что кислотные группы выступают в роли центров стабилизации, уменьшая размер частиц рутения. Однако влияние на активность оказалось разным: для Сибунит-4 окисление (уменьшение частиц с 2,3 до 1,6 нм) повышает активность, а для высокопористого СМК-3 исходный размер частиц (1,6 нм) уже оптимален, и дальнейшее уменьшение размеров частиц рутения снижает активность. Катализаторы показывают высокую эффективность в гидрировании глюкозы в сорбит: при 60 °С за 90 минут конверсия глюкозы 90-98%, выход сорбита 85-96% с селективностью 89-99%.

Во втором разделе предложены альтернативные носители – мезопористые силикаты SBA-15, модифицированные оксидами Zr и Nb. Показано, что оксид ниобия не только улучшает кислотность, но и влияет на электронное состояние рутения и его дисперсность. Разработанные катализаторы (2% Ru) обеспечивают высокую эффективность в гидрировании ксилозы в мягких условиях, при температуре 70 °С за 90 минут конверсия ксилозы 93-94%, выход сорбита 92-94% с селективностью 98-99%.

В **выводах** представлены ключевые результаты, подробно рассмотренные в предыдущих разделах диссертации.

Вместе с тем имеется ряд замечаний и вопросов.

1. Глава 2. Экспериментальная часть – раздел 2.2. довольно сложно читается, так как синтез и методы исследования объединены в одном пункте. На мой взгляд было бы удобно сделать введение к

этой главе, в которое было бы включено описание общего подхода к исследованиям (синтез – охарактеризование - каталитические исследования) для каждой из изучаемых систем. Кроме того, полезно было бы во введении обсудить структуру Главы. Раздел 2.2. было бы логично разделить на 2 – один касающийся синтеза катализаторов и носителей, второй касающийся методов исследования. В разделах 2.2.5 и 2.3.8 стоило бы более подробно описать методики приготовления и дериватизации, соответственно.

2. Глава 2. Экспериментальная часть – раздел 2.4. – занимает всего 5 строчек. Его можно было бы не выделять в отдельный раздел. Кроме того, в нём употребляется термин ANOVA, который не расшифровывается в списке сокращений и больше в тексте нигде не встречается.
3. Глава 3. В разделе 3.2 приводятся хроматограммы гидролизатов. Проводился ли количественный анализ, исходя из представленных данных? Возможно было бы полезно проанализировать разложение данных спектров на отдельные составляющие.
4. Глава 3. В разделе 3.3 на рисунке 8 приводятся ИК-спектры образцов целлюлозы. Было бы более информативно обозначить, чему соответствуют те или иные полосы на рисунке, а не только указать волновое число, что упростит восприятие читателя. Также возникает вопрос, чему соответствуют полосы в районе $1000-1200\text{ см}^{-1}$, в тексте диссертации этот регион никак не обсуждается.
5. Глава 5. Раздел 5.1.3. Чем обусловлен выбор фона по Тугарту при разложении спектров рутения, в то время как обычно используется фон по Ширли? Выбор фона может сильно повлиять как на полученные из РФЭС данных значения содержания рутения в образцах, так и на соотношения отдельных компонент. Часть спектров приведена до вычета фона (Рисунок 20), а другая часть (Рисунок 34) с вычтенным фоном.

Представленные замечания в основном носят характер пожеланий, поэтому они не снижают общего хорошего впечатления о диссертационной работе Голубкова В.А.

Соискателем решена важная научная задача по уточнению механизмов гидролиза целлюлозы на твердых кислотах и созданию бифункциональных Ru-катализаторов для гидрирования моносахаридов, что развивает физико-химические основы получения ценных продуктов из растительного сырья. Учитывая актуальность исследований, их научную новизну и практическую значимость считаю, что диссертационное исследование Голубкова Виктора Александровича «Физико-химические закономерности гидролиза целлюлозы и гидрирования моносахаридов на твердых кислотных и бифункциональных рутениевых катализаторах» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, а соискатель Голубков В.А. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

По критериям актуальности, научной новизне и практической значимости работа соответствует требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации 24 сентября 2013 года № 842) в действующей редакции, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по п. 9 («Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции») и п. 12 («Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов»).

Официальный оппонент:

Заместитель директора по научной работе, Центр коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов» Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского

отделения Российской академии наук», доктор химических наук (специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ). Согласен на обработку моих персональных данных.

Бухтияров Андрей Валерьевич

07.05.2026 г.



Подпись Бухтиярова Андрея Валерьевича, заверяю.

Ученый секретарь ЦКП «СКИФ»

к.ф.-м.н. Рубцов Иван Андреевич



Центр коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов»
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им.
Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
Адрес: 630559, Новосибирская область, Наукоград Кольцово,
Пр-т Никольский, 1, <https://srf-skif.ru/>, +7 (383) 326 97 74, avb@catalysis.ru