



**МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
имени
М.В.ЛОМОНОСОВА
(МГУ)**

Ленинские горы, Москва,
ГСП-1, 119991
Телефон: 8-495-939-10-00
Факс: 8-495-939-01-26

«Утверждаю»

Проректор Федерального государственного
образовательного учреждения
высшего образования
«Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»



А.А.Федянин

2026 г.

05.05.2026 № 199-26/013-03

На №

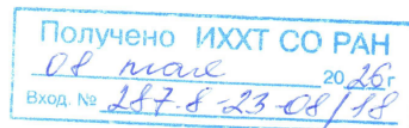
287-8-23-08/73

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» на диссертационную работу Голубкова Виктора Александровича на тему «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

Актуальность диссертационной работы

Каталитические методы глубокой переработки лигноцеллюлозной биомассы в низкомолекулярные соединения – платформенные молекулы – составляют одну из перспективных стратегий замены ископаемых ресурсов на возобновляемые. Такая замена соответствует принципам «зелёной» химии и экономики замкнутого цикла. В процессе кислотно-каталитической деполимеризации целлюлозы, основного полисахаридного компонента растительной биомассы, образуется глюкоза, выступающая в качестве ключевого субстрата для последующих каталитических превращений. Каталитическая переработка глюкозы позволяет получать ценные химические соединения, используемые в производстве пищевых добавок, фармацевтических субстанций, а также компонентов топлив и сырья для полимерной промышленности. Особые перспективы открывает



каталитическая переработка растительного сырья в одностадийных (тандемных) процессах, совмещающих гидролиз и гидрирование полисахаридов с получением многоатомных спиртов (сорбита, ксилита), которую можно осуществлять на бифункциональных катализаторах. Твердые катализаторы такого типа, включающие кислотную и дополнительно окислительно-восстановительную компоненту, позволяют исключить применение растворимых минеральных кислот в промышленных процессах. Известно, что, несмотря на доступность жидких кислот, их применение сопряжено с серьезными ограничениями: высокой коррозионной активностью по отношению к оборудованию, образованием значительных объемов кислых сточных вод, а также сложностью регенерации и повторного использования катализатора. Поэтому высокую актуальность имеет создание эффективных твердых кислотных или бифункциональных катализаторов, позволяющих провести тандемные реакции без выделения промежуточных продуктов. Твердые катализаторы легко отделить от реакционной смеси и использовать многократно.

По изложенным соображениям диссертационная работа Голубкова В.А., направленная на установление физико-химических закономерностей гидролиза целлюлозы и гидрирования моносахаридов (глюкозы и ксилозы) на твердых кислотных и бифункциональных рутенийсодержащих катализаторах, является несомненно актуальной. Она развивает теоретические представления о каталитическом действии твердых кислот в водной среде и создает научную основу для разработки высокоэффективных, технологичных и экологически безопасных процессов переработки растительного сырья.

Объем и структура диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, включающего 270 наименований. Диссертация изложена на 140 страницах печатного текста и содержит 37 рисунков, 13 таблиц.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи, которые необходимо решить для ее достижения, изложена научная новизна, показана практическая значимость полученных результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту, освещена апробация работы и отмечен личный вклад соискателя в ее выполнение.

В **первой главе** проведен критический анализ литературных данных, который охватывает современное состояние исследований гидролиза целлюлозы с участием твердых кислотных катализаторов, включая взаимодействие твердых фаз, механизмы катализа превращений углеводов и роль двойного электрического слоя на границе катализатор/вода. Проведено обсуждение возможных механизмов топохимических взаимодействий твердых кислотных катализаторов с твердой целлюлозой, обобщены вклады водородных связей, электростатических, ван-дер-ваальсовых и стерических взаимодействий в механизм катализа. Сформулированы приоритетные задачи: подтверждение синергизма общего и специфического кислотного катализа и уточнение механизма структурно-химических превращений целлюлозы. Проведен систематический

обзор свойств рутениевых катализаторов гидрирования моносахаридов: показаны высокая активность и селективность нанесенного рутения, его устойчивость к выщелачиванию, а также влияние кислотных свойств носителя (окисленные углеродные материалы и SBA-15) на размер образующихся на них наночастиц и каталитическую активность в гидрировании карбонильных соединений. Отмечена перспективность бифункциональных катализаторов для одностадийных процессов, сочетающих гидролиз и гидрирование полисахаридов в полиолы. Обзор очень интересно и познавательно читать, он полезен для разработки обучающих программ в области переработки биомассы.

Во **второй главе** описаны использованные в работе методы исследования и методики проведения экспериментов: синтеза носителей (окисленных углеродных материалов Сибунит-4, СМК-3; модифицированного оксидами циркония и ниобия SBA-15) и рутениевых катализаторов, их характеристики (низкотемпературная адсорбция-десорбция N_2 , РФА, ИК, ЭСДО, РФЭС, ТПВ- H_2 , ПЭМ, СЭМ, титрование). Описано проведение каталитических испытаний и анализ продуктов (ВЭЖХ, ГХ-МС, ГПХ, выделение и анализ частично гидролизованной целлюлозы). Представлена информация о кинетическом моделировании и статистическом анализе.

В **третьей главе** на основе сопоставления каталитических результатов в присутствии твердых катализаторов с различной силой кислотных центров выявлены принципиальные различия в механизме гидролиза целлюлозы в водной среде, интерпретированные в рамках концепции двойного электрического слоя. Продемонстрированы преимущества сильнокислотного катализатора Amberlyst-15, обладающего повышенной активностью, позволяющей в предельных случаях осуществить деструкцию кристаллической области целлюлозы, на что не способен окисленный углеродный материал Сибунит-4. Показано, что окисленные углеродные катализаторы способны осуществлять конверсию аморфной части целлюлозы. В связи с их доступностью перспективно дальнейшее изучение возможностей повышения их эффективности за счет усиления массопереноса и выявления иных механизмов межфазного взаимодействия твердых частиц в целлюлозы и катализатора в гетерогенной системе гидролиза.

В **четвёртой главе** представлены кинетические данные по использованию двух кислот, фталевой и соляной, для каталитического гидролиза целлюбиозы. Кинетический анализ позволил найти некоторые аргументы в пользу синергизма действия этих катализаторов при температурах 70 и 80°C и отрицательное взаимное влияние при 90°C. Считая фталевую кислоту моделирующей действие углеродных кислотных катализаторов, автор обсудил в разделе возможность реализации механизма двойной активации на высокотемпературный (180 °C) гидролиз целлюлозы, поскольку на углеродных катализаторах гидролиз протекает при более высоких температурах по сравнению с модельной системой. Приведенные в этой части рассуждения представляют теоретический интерес для планирования дальнейших исследований, однако они, хоть и опираются на литературные данные, и не в полной степени подкреплены экспериментальными результатами.

В пятой главе рассмотрено гидрирование глюкозы и ксилозы на бифункциональных катализаторах нескольких типов. Одна группа катализаторов включала рутений и кислотные центры, образовавшиеся в ходе окисления мезопористых углеродных материалов с неупорядоченными (Сибунит) и упорядоченными порами (СМК). Также приведены результаты для катализаторов, в которых носителем служил упорядоченный мезопористый диоксид кремния типа SBA-15, допированный оксидами циркония и ниобия. Показано, что окислительная модификация и увеличение удельной поверхности носителя способствуют уменьшению размера нанесенных на такие носители наночастиц рутения за счет стабилизации кластеров кислотными группами. Установлено, что в сериях катализаторов на носителях Сибунит и СМК наилучшими каталитическими свойствами обладают образцы с одинаковым размером частиц Ru (~1,6 нм). Обнаружено, что окислительная обработка влияет на активность противоположным образом в зависимости от исходного носителя: для Сибунита-4 она повышает активность образцов, тогда как в случае СМК-3 – снижает. Автор считает ключевым фактором размер частиц рутения: в катализаторах на СМК модификация приводит к отклонению от оптимального размера, а в катализаторах на Сибуните – к приближению. Сделан вывод о том, что окислительная обработка углеродных носителей является эффективным инструментом настройки активности рутениевых катализаторов в реакциях гидрирования. Состав и структура катализаторов подробно изучены с применением широкого спектра современных физических и химических методов. Установлено влияние концентрации кислотных центров углеродного носителя на размер частиц Ru и активность. Модификация SBA-15 оксидами циркония и ниобия улучшает гидротермальную стабильность и кислотные свойства носителей. Для катализатора 2RuSib450 продемонстрирована стабильность в трех циклах применения. Это важный результат для практического применения. Показано, что модификация носителя ZrSBA оксидом ниобия не приводит к повышению эффективности катализатора по сравнению с немодифицированным, поскольку снижает способность оксида рутения к восстановлению. Тем не менее, в работе предпринято детальное исследование с целью выявления структуры модифицированного катализатора и влияние оксида ниобия на свойства нанесенных рутенийсодержащих частиц. Нужно отметить, что полученные в работе рутениевые катализаторы отличаются высокой (близкой к 100%) активностью и селективностью в гидрировании глюкозы в сорбит и ксилозы в ксилит.

В выводах обобщены основные результаты.

Научная новизна представленного диссертационного исследования состоит в следующем. Впервые показаны различия в механизмах гидролиза целлюлозы на твердых катализаторах с сильными и слабыми кислотными группами с использованием модели, рассматривающей роль образования двойного электрического слоя возле поверхности катализатора. Найдены экспериментальные данные, которые могут быть интерпретированы как проявление синергического эффекта общего и специфического кислотного катализа при гидролизе целлобиозы. Предложено объяснение эффекта в модели маршрута с двойной активацией путем образования комплекса целлобиозы с фталевой кислотой и последующей

атаки гликозидной связи протоном. Показано, что концентрация кислотных групп на поверхности углеродных носителей (Сибунит-4, СМК-3) влияет на размер наночастиц рутения и активность в гидрировании глюкозы. Установлено, что в двух сериях катализаторов, нанесенных на Сибунит-4 и СМК-3, максимальную активность проявляют частицы рутения с размером $\sim 1,6$ нм. Выявлена высокая активность в гидрировании ксилозы рутениевых катализаторов, нанесенных на Zr-SBA-15. Выявлено различие в степени в способности рутения к восстановлению из оксида на носителе Zr-SBA-15, не модифицированном и модифицированном оксидом ниобия, и влияние наблюдаемых различий на эффективность катализаторов в гидрировании ксилозы.

Представленные в работе результаты имеют **практическую значимость** для создания эффективных катализаторов и процессов переработки отходов лигноцеллюлозной биомассы в ценные химические продукты. Разработаны эффективные⁸ катализаторы гидрирования моносахаридов (на примере глюкозы и ксилозы), содержащие 2% Ru на окисленных углеродных носителях (Сибунит-4, СМК-3) и на мезопористом мезоструктурированном оксиде кремния Zr-SBA-15, допированном оксидом циркония. Катализатор, допированный дополнительно оксидом ниобия, при значительных временах процесса не уступает по свойствам Ru/(Zr-SBA-15). Катализаторы обеспечивают высокую конверсию и селективность по целевым продуктам при мягких условиях (60-70 °С, 5,5 МПа Н₂). Они не уступают, а по некоторым параметрам превосходят известные аналоги.

Достоверность результатов обеспечивается применением в работе современных физических и химических методов исследований и анализа (низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, ПЭМ, СЭМ, РФА, РФЛА РФЭС, ИК, электронная спектроскопия, ВЭЖХ, ГХ-МС, ГПХ, титрование), корректной интерпретацией полученных результатов, их воспроизводимостью, статистическим анализом, а также сопоставлением с данными современной литературы. Необходимо отметить добросовестное и подробное описание статистического анализа результатов различных методов в экспериментальной части работы.

Хотелось бы отметить значительный объем и сложность проведенной работы, надежное обоснование использованных экспериментальных методов и способов обработки полученных результатов, высокий научный уровень, соответствующий критериям надлежащей лабораторной практики, и уверенное владение многообразными физико-химическими и аналитическими методами, необходимыми для изучения процессов превращения биомассы и ее компонентов.

Автореферат диссертации и список опубликованных работ в полной мере и правильно отражают основные результаты, положения и выводы диссертационной работы.

Основные научные положения работы опубликованы и доложены на российских и международных конференциях, школах молодых ученых. По результатам исследований опубликовано 5 статей в рецензируемых российских и международных журналах, а также 16 публикаций в сборниках конференций. Доклад, сделанный соискателем в ведущей

организации, продемонстрировал его высокую квалификацию и превосходное владение материалом диссертации.

Стиль и форма изложения диссертации соответствуют требованиям, предъявляемым к работам подобного уровня, и не содержат принципиальных недостатков, затрудняющих восприятие материала.

По диссертационной работе имеется ряд перечисленных ниже **вопросов и замечаний**:

- 1) Из диссертации остается неясным, почему для частиц размером 1.6 нм наблюдается повышенная активность в исследованных реакциях. Интересно было бы увидеть обоснование того, как именно кислотные центры поверхности способствуют регулированию размера нанесенных частиц рутения. При обсуждении каталитических свойств много внимания уделено размеру частиц, в то время как другим факторам уделено меньше внимания. В то же время действие целого комплекса параметров (текстурные свойства, влияние допирования, например, оксидом циркония, тип и количество кислотных центров) может оказывать не менее существенное действие на каталитические свойства, чем размер частиц. В разделе про сравнение допированных цирконием и ниобием катализаторов хотелось бы видеть каталитические результаты для недопированных систем Ru/SBA-15.
- 2) В работе имеются данные о содержании циркония в допированном носителе SBA, полученные методом рентгенофлуоресцентного анализа. В то же время отсутствуют результаты определения содержания рутения в катализаторах и сравнение этих результатов для разных катализаторов.
- 3) В работе отсутствует подтверждение обсуждаемой структуры ядро-оболочка (ядро из металла, оболочка из оксида) для частиц рутения в катализаторах из данных физико-химических методов.
- 4) В работе подчеркивается преимущество твердых кислотных катализаторов для гидролиза целлюлозы по сравнению с жидкими кислотами. Однако почти не уделено внимания сравнению топохимических систем для гидролиза с такими известными методами, как ферментативный гидролиз, использование сверхкритической воды и др., которые обеспечивают успешный гидролиз кристаллической части целлюлозы и по многим причинам могут быть более технологичными по сравнению с твердыми кислотными катализаторами.
- 5) Не вполне понятно, почему автор считает фталевую кислоту моделирующей не только окисленные, но и сульфированные углеродные материалы (с. 74).
- 6) В некоторых разделах диссертационного исследования автор проводит обсуждение в несколько более широком варианте, чем позволяют экспериментальные данные. Так, в табл. 2 для двух кислотных катализаторов использовали разные временные интервалы гидролиза. Полезно было бы привести данные после 6 ч для Amberlyst. На с. 50 указано, что «Максимальное содержание олигомеров наблюдается для этого катализатора при времени гидролиза 3 ч», хотя этот вывод сделан всего по

двум точкам. На с. 51 приведена ссылка на кристаллографическую плоскость неизвестной природы (1-10). При обсуждении модификации Ru/Zr-SBA-15 ниобием автор уделяет недостаточно внимания очевидной связи между низкой способностью рутения к восстановлению, по сравнению с немодифицированным катализатором, и сниженной активностью этого катализатора в начальный период реакции, которая далее возрастает, по-видимому, в результате восстановления оксида рутения в реакционной среде.

7) К сожалению, в работе не приведены первичные адсорбционные данные для катализаторов (с. 79). Высокие величины площади поверхности образцов СМК могут быть обусловлена присутствием микропор, но у читателя нет возможности оценить их вклад в текстурные свойства. Также интересные результаты можно было бы получить в ходе разложения на компоненты спектров высокого разрешения O1s для катализаторов на углеродных носителях, так как они сильно различаются для функционализированных образцов и могли бы дать сведения о составе функциональных групп поверхности.

8) В некоторых случаях имеются неясности при описании экспериментальных данных. Так, на рис. 23 г видно, что наборы точек для катализаторов Ru/CMR плохо аппроксимируются линейными функциями. Объяснение в работе не приведено. Было бы полезным приводить в таблицах доверительные интервалы для представленных значений (например, в табл. 3 не только для степени полимеризации, но и для индекса кристалличности). Из текста можно предположить, что в табл. 3 степень полимеризации приведена как средневязкостная молекулярная масса, однако непосредственное указание на тип определяемой степени полимеризации не приведено.

9) Встречаются неудачные и жаргонные выражения, например, ионообменник на с. 30 диссертации. С. 56 приведена фраза «С точки зрения надмолекулярной структуры целлюлозы, которой посвящена данная статья,» - непонятно, о какой статье идет речь, так как в этой фразе процитированы две статьи. Или это предложение осталось из текста оригинальной статьи автора?

10) В некоторых случаях применены иностранные аббревиатуры, например, ACN для ацетонитрила на с. 43. Иногда, как в подписи к рис. 4, отсутствуют точки с запятыми в ходе перечисления компонентов рисунка. Есть ошибки в согласовании, например, на с. 74 неоднократно «маршрут с двойного активацией».

Диссертация Голубкова В.А. представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, соответствующую п.п. 9 («Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции») и 12 («Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов») паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия, а также требованиям п.п. 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление №842), в действующей

редакции. Соискатель Голубков Виктор Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв подготовил

Профессор кафедры физической химии, доктор химических наук, доцент
_____ (Локтева Екатерина Сергеевна)

Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, протокол заседания №5 от «15» апреля 2026 г.

Заведующий кафедрой физической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, доктор химических наук, профессор

_____ (Горюнков А.А.)
Почтовый адрес: Москва 119991 Ленинские горы д.1 строение 3

Телефон: +7 (495) 939-12-40

Электронная почта: aag@thermo.chem.msu.ru

Секретарь заседания, д.х.н., проф. _____ (Голубина Е.В.)

И.о. декана Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,

д.х.н, профессор РАН _____ С.С. Карлов