

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации *Манаенкова Олега Викторовича*
«Каталитические системы для процессов синтеза платформенных соединений из возобновляемого сырья»,

представленной на соискание учёной степени доктора химических наук
по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Возобновляемая растительная биомасса является повсеместно доступным и практически неисчерпаемым сырьём для крупнотоннажных промышленных химических процессов, в чём и заключается её крайняя привлекательность. Вместе с тем, ввиду широкого химического разнообразия компонентов растительной биомассы, молекулярно-массовой неоднородности и повышенной химической лабильности, переработка растительной биомассы в целом или даже отдельных групп её компонентов представляется очень сложной, многоступенчатой и многоуровневой проблемой. Перспективным вариантом решения данной проблемы может стать разработка адаптированных каталитических систем, узко нацеленных на селективные превращения конкретных групп химических компонентов растительной биомассы. При таком подходе появляется реальная возможность разработки новых, промышленно значимых химических процессов с выходом на платформенные соединения – ключевые полупродукты множественных производственных цепей, организованных для синтеза социально значимой и коммерчески высоковостребованной химической продукции.

Химики-исследователи и производственники-технологи, имеющие отношение к промышленным химическим производствам, главную стратегию успешного развития видят в создании гетерогенно-катализируемых процессов. Таким образом, **цель работы**, заключающаяся в разработке новых биметаллических наноразмерных катализаторов, включая магнитные частицы, для превращений растительных полисахаридов в платформенные соединения представляется **актуальной**, а запланированные результаты исследования – **высоковостребованными**. В развитие указанной **цели работы** соискатель сформулировал **девять задач исследования**, результаты решения которых легли в основу пяти **Положений, выносимых на защиту**.

В предложенных исследованиях соискатель сфокусировал своё внимание на химических трансформациях растительных макромолекулярных полисахаридов – целлюлозе и инулине, а также дисахарида целлобиоза, поставив задачу выхода на низкомолекулярные полиолы – сорбит, маннит, этиленгликоль, пропиленгликоль, глюконовую и глюкаровую кислоты. В ходе исследования планировалось экспериментально произвести оценку активности синтезированных катализаторов через влияние состава наночастиц и текстурных свойств катализатора. Важное значение отводилось изучению кинетических закономерностей протекания реакций на исследуемых катализаторах.

Научная новизна выполненного исследования заключается в использовании магнитных Ru-содержащих катализаторов в гетерогенно-катализируемых процессах гидрогенолиза целлюлозы, гидролитического гидрирования инулина и гидролитического окисления целлобиозы. В последнем превращении первые были предложены Pt-содержащие катализаторы на основе свёрнутого полистирола. Выполненная работа смотрится как цельное, не фрагментированное исследование, результаты которого были опубликованы в 18 статьях в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах (это только те работы, на которые имеются ссылки в автореферате).

После ознакомления с содержательной частью автореферата хотелось бы обратить внимание на возникшие замечания и вопросы, связанные с приготовлением катализаторов и изучением их характеристик:

- 1) Стр. 7, методика получения Ru-содержащих катализаторов на основе свёрнутого полистирола, в которой использовался метод пропитки полистирола по влажёмкости. Соискатель утверждает, что указанная методика *«позволяет синтезировать катализаторы с заданным содержанием рутения»*. Однако данные Таблицы 1 указывают на то, что предложенная методика может обеспечить лишь примерное содержание рутения, которое всегда оказывается ниже ожидаемого. Кроме того, возникают сомнения, что рентгенофлуоресцентный анализ рутения в катализаторе, на результаты которого полагается соискатель в этом вопросе, способен обеспечить необходимую точность количественных оценок.
- 2) Стр. 8, информация о среднем размере Ru-содержащих наночастиц во всех образцах синтезированных катализаторов. Соискатель утверждает, что *«вне зависимости от содержания металла в полимере»* средний размер Ru-содержащих наночастиц всегда *«составляет 1,1-1,3 нм»*. В качестве подтверждения приводится изображение ПЭМ высокого разрешения (Рисунок 2). Однако приведённый здесь масштаб изображения (отрезок 2 нм) даёт несколько иную оценку размеру изображённой частицы рутения – 2,3×3,0 нм. Объяснение соискателя, что на микрофотографии изображён агрегат *«двух частиц с формой близкой к сферической, размерами около 1 нм»*, не находит визуального подтверждения тем, что изображено на Рисунке 2. С чем связана такая нестыковка данных и какие данные однозначно подтверждают заявленный размер наночастиц рутения?
- 3) Стр. 9, обсуждение результатов РФЭС-анализа состава рутения на поверхности исходного и восстановленного катализатора. Соискатель не привёл соответствующих спектров, поэтому сложно оценить степень соответствия параметров реальных спектров и обработанных данных, просуммированных на Рисунке 3. Но приведённое в тексте обобщающее утверждение, что *«на поверхности Ru присутствует в двух валентных состояниях Ru(0) и Ru(IV), что даёт основания говорить о формировании двух типов активных центров»* вызывает вопрос. Во-первых, на Рисунке 3 указаны четыре типа соединений рутения – металлический Ru⁰, RuO₂, RuO₂·nH₂O и RuO₄²⁻, отвечающих тремя разным степеням окисления рутения – 0, 4+ и 6+. Во-вторых, металлический рутений составлял не более 8% от общего его содержания в катализаторе. Чем объясняется такое низкое содержание металлического рутения после процедуры восстановления катализатора? И в-третьих, на этом этапе исследования, какие у соискателя были основания говорить о *«двух типах активных центров»*? Каким образом подтверждалась и дискриминировалась активность упомянутых разных центров?
- 4) Продолжение вопроса 3. Соискатель считает, что оптимальными реакционными условиями *«гидролитического гидрирования целлюлозы»* до сорбита являются следующие: катализатор 3% Ru/СПС MN270, температура 205°C, давление H₂ 60 барр, время 60 минут. Что происходит с упомянутым катализатором в этих условиях? Проводился ли РФЭС-анализ частиц рутения после реакции? Имеются ли у соискателя экспериментальные данные для обсуждения влияния выбранных реакционных условий на состояние нанесённого рутения?

Кроме того, у стороннего читателя вызывает вопрос форма представления соискателем **Выводов**, которые по своей формулировке больше похожи на слабо конкретизированное обобщение-заключение, чем на строго структурированные выводы.

Тем не менее, указанные замечания не носят принципиального характера и не затрагивают существа работы и содержания выводов. Все основные результаты диссертационной работы не вызывают сомнений в своей достоверности, были опубликованы в рецензируемых научных журналах, включая рекомендованные ВАК, а также апробированы в виде устных докладов на множестве всероссийских и международных конференций.

Диссертационная работа Манаенкова Олега Викторовича представляет собой логически законченное исследование и в полной мере отвечает требованиям *Положения о порядке присуждения учёных степеней* в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утверждённого приказом И.О. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103ОД, а её автор, Манаенков Олег Викторович, заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности «1.4.14. – Кинетика и катализ».

Мартьянов Олег Николаевич,
член-корреспондент, доктор химических наук,
заместитель директора по научной работе
Федерального исследовательского центра
«Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН)
630090, г. Новосибирск, пр-кт академика Лаврентьева, д.5,
oleg@catalysis.ru
раб.тел.: 8(383)326-96-87



/О.Н. Мартьянов/

24 октября 2025 года

Чибириев Андрей Михайлович
кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Отдела физико-химических исследований на атомно-молекулярном уровне
Федерального исследовательского центра
«Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН)
630090, г. Новосибирск, пр-кт академика Лаврентьева, д.5,
chibirv@catalysis.ru
раб.тел.: 8(383)326-97-30



/А.М. Чибириев/

24 октября 2025 года

«Подпись Мартьянова Олега Николаевича и Чибириева Андрей Михайловича заверяю»

Учёный секретарь ИК СО РАН, к.х.н.



/Ю.В. Дубинин/

24 октября 2025 года