

В диссертационный совет 24.1.092.02 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук, доктора химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

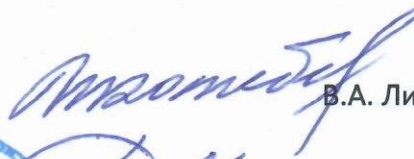
Я, Лихолобов Владимир Александрович, чл.-корр. РАН, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Федерального исследовательского центра «Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН» и, по совместительству, научный руководитель ФГБУН «Омский научный центр СО РАН», даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Рыбочкина Павла Владимировича на тему: «Биогибридные палладиевые катализаторы на бактериальных клетках: синтез, характеристика и применение в реакциях кросс-сочетания» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – кинетика и катализ и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152–ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; ученая степень; ученое звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы; должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <https://zioc.ru/events/novosti-dissertatsionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте.

Чл.-корр. РАН, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ФИЦ «Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН» Лихолобов Владимир Александрович.


В.А. Лихолобов

Подпись чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. В.А.Лихолобова
удостоверяю

Ученый секретарь ФИЦ ИК СО РАН



К.х.н. Ю.В. Дубинин

23.04.2025

Сведения об официальном оппоненте
по диссертации Рыбочкина Павла Владимировича
«Биогибридные палладиевые катализаторы на бактериальных клетках: синтез, характеристика и применение в реакциях кросс-сочетания» по специальности
1.4.14 – Кинетика и катализ
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество	Лихолобов Владимир Александрович
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.03)
Ученое звание	Чл.-корр. РАН, профессор
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГБУН ФИЦ ИК СО РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование кафедры	-
Почтовый индекс, адрес организации	630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, Институт катализа СО РАН
Веб-сайт	http://www.catalysis.ru
Телефон	+7(383) 330-87-67
Адрес электронной почты	www@catalysis.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	I. Mironenko R.M. , Belskaya O.B. , Raiskaya E.A. , Arbuzov A.B. , Kokhanovskaya O.A. , Knyazheva O.A. , Yurpalov V.L. , Gulyaeva T.I. , Trenikhin M.V. , Likholobov V.A. /Effect of the Surface Functionality of Nanoglobular Carbon Altered by its Thermal Treatment on the Formation and Performance of the Pd/NGC Hydrogenation Catalyst/ Catalysis Letters. 2024. V.154. P.5396–5415. DOI: 10.1007/s10562-024-04758-z;

	2. Mironenko R.M. , Belskaya O.B. , Likholobov V.A. /Aqueous-Phase Hydrogenation of Furfural in the Presence of Supported Metal Catalysts of Different Types. A Review/ Doklady Physical Chemistry. 2023. V.509. N1. P.33–50. DOI: 10.1134/s0012501623600109; 3. Mironenko R.M. , Belskaya O.B. , Likholobov V.A. /Solvent Effect on the Rate and Direction of Furfural Transformations During Hydrogenation over the Pd/C Catalyst/ Russian Chemical Bulletin. 2022. V.71. N1. P.64-69. DOI: 10.1007/s11172-022-3377-6; 4. Мироненко Р.М. , Лихолобов В.А. , Бельская О.Б. /Наноглобулярный углерод и палладиевые катализаторы на его основе для процессов жидкофазного гидрирования органических соединений/ Успехи химии. 2022. Т.91. №1. RCR5017:1-73. DOI: 10.1070/RCR5017?locatt=label:RUSSIAN; 5. Mironenko R.M. , Belskaya O.B. , Likholobov V.A. /Solvent Effect on the Rate and Direction of Furfural Transformations During Hydrogenation over the Pd/C Catalyst/ Russian Chemical Bulletin. 2022. V.71. N1. P.64-69. DOI: 10.1007/s11172-022-3377-6; 6. Stepanova L.N. , Belskaya O.B. , Trenikhin M.V. , Leont'eva N.N. , Gulyaeva T.I. , Likholobov V.A./Effect of Pt(Au)/MgAlOx Catalysts Composition on Their Properties in the Propane Dehydrogenation/Catalysis Today. 2021. V.378. P.96-105. DOI: 10.1016/j.cattod.2021.04.003; 7. Mironenko R.M. , Belskaya O.B. , Likholobov V.A. /Approaches to the Synthesis of Pd/C Catalysts with Controllable Activity and Selectivity in Hydrogenation Reactions/ Catalysis Today. 2020. V.357. P.152-165. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.03.023; 8. Mironenko R.M. , Belskaya O.B. , Stepanova L.N. , Gulyaeva T.I. , Trenikhin M.V. , Likholobov V.A. /Palladium Supported on Carbon Nanoglobules as a Promising Catalyst for Selective Hydrogenation of Nitroarenes/ Catalysis Letters. 2020. V.150. N3. P.888-900. DOI: 10.1007/s10562-019-02974-6; 9. Belskaya O.B. , Zaikovskii V.I. , Gulyaeva T.I. , Talsi V.P. , Trubina S.V. , Kvashnina K.O. , Nizovskii A.I. , Kalinkin A.V. , Bukhtiyarov V.I. , Likholobov V.A. /The Effect of Pd(II) Chloride Complexes Anchoring on the Formation and Properties of Pd/MgAlOx Catalysts/ Journal of Catalysis. 2020. V.392. P.108-118. DOI: 10.1016/j.jcat.2020.09.021; 10. Mironenko R.M. , Belskaya O.B. , Talsi V.P. , Likholobov V.A. /Mechanism of Pd/C-Catalyzed Hydrogenation of Furfural under Hydrothermal Conditions/Journal of Catalysis. 2020. V.389. P.721-734. DOI: 10.1016/j.jcat.2020.07.013.
Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству)	Не являюсь

организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?	
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите?	Не являюсь
Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по опубликованным работам по теме диссертационного исследования?	Не являюсь

Подпись д.х.н. Лихолобова В.А.



/ удостоверяю:

Ученый секретарь ФИЦ ИК СО РАН, к.х.н.



Ю.В.Дубинин

23.04.2025

ОТЗЫВ

официального оппонента член-корр. РАН, доктора химических наук, профессора В.А. Лихолобова на диссертационную работу Рыбочкина Павла Владимировича «Биогибридные палладиевые катализаторы на бактериальных клетках: синтез, характеристика и применение в реакциях кросс-сочетания», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ

Каталитические композиции, содержащие нанесённые на различные твёрдые неорганические или полимерные материалы дисперсные частицы металлического палладия, постоянно привлекают интерес как объекты фундаментальных исследований, так и прикладного применения. В целом, каталитическая эффективность (сочетание высоких значений активности, селективности и стабильности) таких композиций в значительной степени достигается при достижении высокой химической однородности каталитически активных центров, что требует и высокой однородности частиц носителя каталитически активного компонента как в плане их текстуры, так и физико-химических свойств их поверхности. В качестве варианта решения последней задачи предлагается использовать носители, построенные из агрегатов наноглобулярных частиц, формирующихся при генерации аэрозолей (например, технический углерод (carbon black), аэросил) или суспензий полимеров. В последнее время в качестве таких структурно-организованных носителей исследуются и материалы, формирующиеся из природных предшественников, в том числе и биологической природы – бактериальных клеток; последнее направление начало развиваться совсем недавно – в первом десятилетии текущего столетия. К исследованиям в этой области относится и оппонируемая диссертационная работа.

Актуальность темы исследования обусловлена тем, что в нём поставлены задачи синтезировать каталитическую композицию, содержащую частицы палладия, связанные с ранее неизученными для этих целей бактериальными клетками *Paracoccus yeei*, изучить некоторые важные физико-химические характеристики этих композиций, а также их каталитические свойства в суспензионных жидкофазных процессах образования С-С связи (реакции Мизороки-Хека и Сузуки-Мияуры). Постановка этого исследования актуальна также и в плане выработки рекомендаций по формированию проектов устойчивого развития по направлению «зелёная химия».

Целью диссертационной работы является разработка биогибридного катализатора на основе аэробных бактерий *Paracoccus yeei* ВКМ В-3302 и наночастиц палладия для применения в реакциях тонкого органического синтеза, связанных с образованием С-С связи.

Научная новизна исследования и полученных результатов, практическая значимость полученных результатов и выводов

Научная новизна заключается в том, что: впервые использован штамм бактерий *Paracoccus yeei* ВКМ В-3302 и ацетат палладия для приготовления биогибридного катализатора. Продемонстрировано, что наноразмерные формы палладия локализованы на поверхности бактерий и внутри клеток, при этом средний размер расположенных в клетках форм палладия меньше. Установлено, что применение живых клеток способствует высокой дисперсности палладия в катализаторе, в отличие от применения термически инактивированных клеток. Показано, что применение нитрата палладия в предлагаемой методике приготовления катализатора приводит к гибели клеток и снижению выхода продуктов реакции. Предложен способ снижения потери металла с бактериального носителя, подразумевающий включение клеток бактерий с наночастицами палладия в кремнийорганический материал.

Практическая значимость работы состоит в том, что она вносит вклад в разработку технологически значимых биогибридных катализаторов для органического синтеза. Предложенная в работе методика позволяет получать катализатор при комнатной температуре в водной среде, используя аэробные бактерии *P. yeai* для формирования НЧ Pd размером 1-7 нм. Разработана удобная, простая и быстрая процедура синтеза катализатора. Общее время приготовления катализатора составляет несколько минут, после чего он может быть использован в реакциях Мизороки-Хека и Сузуки-Мияуры. Методику можно масштабировать для потенциального увеличения объёмов производства катализатора. Установлено, что активность катализатора Pd/*P. yeai* сопоставима с активностью коммерчески доступного катализатора Pd/C.

Содержание диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы, включающего 272 источника. Материал диссертации изложен на 124 страницах машинописного текста, включает 41 рисунок, 13 схем и 9 таблиц.

В первой главе, имеющей название «Обзор научной литературы по теме работы» и изложенной на 30-ти страницах, представлены общие сведения: а) о нанесённых палладиевых катализаторах, методах их получения, особенно в части способов создания высокодисперсных частиц палладия; б) о требованиях, предъявляемых к текстурным характеристикам и физико-химическим свойствам поверхности твёрдых носителей для стабилизации высокодисперсных палладиевых частиц и в) о биологических носителях палладиевых катализаторов на основе бактериальных клеток и особенностях формирования на них наночастиц палладия. Литературный обзор написан качественно и хорошо вводит читающего в понимание области исследований, связанной с постановкой задач диссертационной работы.

Во второй главе, имеющей название «Материалы и методы» и изложенной на 20 стр., подробно даны сведения: а) об использованных при

выполнении исследований реагентах и исходных веществах; б) об условиях проведения модельных (для тестирования каталитической активности изучаемых палладиевых композиций) реакций; в) о методах культивирования бактериальных клеток *Paracoccus yeei* и получения на их основе палладиевых композиций Pd/*Paracoccus yeei*; г) о методах исследования синтезированных композиций различными физико-химическими методами; д) об аналитических методах контроля хода протекания каталитических реакций; е) о подходах для придания композициям Pd/*Paracoccus yeei* практической «привлекательности», например, путём нанесения их на кремнезёмную матрицу, методах реактивации и др. В целом, прочтение этой главы убеждает читающего в том, что применённые автором методики и подходы обеспечивают выполнение экспериментов на современном уровне, а полученные результаты корректны.

В третьей главе, имеющей название «Результаты и их обсуждение» и изложенной на 40 стр., описаны результаты изучения: а) строения композиций Pd/*Paracoccus yeei*, включая места локализации дисперсных частиц палладия; б) каталитических свойств этих композиций в реакции Мизороки-Хека и Сузуки-Мияуры при впечатляющем наборе субстратов; в) кинетических закономерностей протекания этих реакций для некоторых субстратов и в сопоставлении с классическим катализатором Pd/C; г) влияния введения композиции Pd/*Paracoccus yeei* в пористый кремнийорганический носитель на её каталитические свойства (активность, селективность и процесс дезактивации). Обсуждение этих результатов привело автора диссертации к ряду выводов, среди которых в качестве наиболее важных можно выделить следующие: а) можно использовать аэробные бактерии *Paracoccus yeei* и ацетат палладия для приготовления катализатора Pd/*P. yeei*, при этом наночастицы Pd размером 1–7 нм находятся внутри клеток и на их поверхности; б) кинетические исследования в целом, демонстрируют сопоставимость свойств катализаторов Pd/*Paracoccus yeei* и Pd/C, но интересным является рост активности и селективности биогибридного

катализатора при термической обработке, что может указывать на увеличение доступности субстрата к активным центрам внутри клетки (к более дисперсным, чем на поверхности клетки, частицам палладия) из-за её разрушения; в) внедрение Pd/*Paracoccus yeei* в кремнийорганическую матрицу приводит к повышению стабильности работы катализатора до 10 циклов, уменьшению количества палладия, вымывающегося с бактериального носителя в ≈ 2 раза.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением современных физико-химических методов анализа, а именно: электронной микроскопии, хромато-масс-спектрометрии (ХМС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), микро-рентгенофазового анализа (микро-РФА), спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и др. для описания полученного катализатора Pd/*P. yeei* и анализа его активности в реакциях Мизороки-Хека и Сузуки-Мияуры. Результаты и выводы, представленные в работе, апробированы и представлены в виде докладов на научных конференциях и публикаций в профильных научных изданиях.

Замечания и рекомендации по работе

1. Автор показал, что при нанесении палладия на бактериальные клетки частицы палладия располагаются как на внешней поверхности клетки, так и внутри клетки. Поскольку в диссертации проводится сопоставление каталитических характеристик биогибридных катализаторов со свойствами традиционного для изучаемых процессов катализатора Pd/C, желательно было бы представить и обсудить возможные механизмы закрепления предшественников дисперсных частиц палладия при использовании бактериальных клеток и сопоставить эти механизмы с установленными для случая применения углеродных носителей (закрепление ионов Pd(II) с участием функциональных групп поверхности носителя, донорно-акцепторное связывание, восстановление Pd(II) до Pd(0) на редокс-центрах).

2. В литературном обзоре автор отмечает, что в его работе впервые в качестве носителя частиц палладия для проведения выбранных им реакций были использованы бактериальные клетки *Paraccocus yeei* ВКМ В-3302. В связи с этим очень желательной была бы таблица сопоставления каталитических характеристик в одних и тех же реакциях (Мизороки-Хека и Сузуки-Мияуры) изученного автором катализатора *Pd/P. yeei* и Pd-катализаторов, описанных в литературе, на бактериальных клетках других штаммов.

3. Из данных, представленных в разделе 3.5, можно сделать вывод, что соединения палладия, перешедшие в раствор, являются гораздо более эффективным катализаторами, чем соединения палладия, связанные с клетками. Насколько в этом случае правомерно обосновывать наблюдаемые закономерности свойствами палладия, локализованного на поверхности клеток и внутри таковых?

4. На стр. 86 автор приводит данные расчета величин TON и TOF, уточняя, что расчет производили: «...приняв допущение, что все активные центры у Pd обладают одинаковой активностью и весь металл участвует в образовании продукта реакции...». Из этого утверждения оппоненту непонятно, что понимается под активным центром и как вычислялась концентрация этих центров в действующем (т.е. во время протекания реакции) «каталитическом коктейле». Отсутствие в таблице 9 численных значений концентраций активных центров, использованных для вычисления TON и TOF, усиливает это непонимание.

5. В работе присутствуют опечатки, пропущенные слова, неудачные формулировки, например, «...являющие~~е~~ каталитическими ядами...», «...переход в конденсированную на поверхность носителя (Рисунок 2А)...», «...при определенных значения~~я~~ pH среды...», «...например, на алюминиевых носителях...», «...метод основан на насыщении сверхкритической жидкости твердым металлом...», «...крупные сферические наночасти~~ц~~ Pd...», «...на

ряду с отдельным веществом...», «...многоугольные наночастиц
палладия...», «...но с более низкой цис-/транс- изомеризации...», «...от
начала реакции осуществления реакции...» и др.

Приведённые замечания не снижают значимости диссертационного исследования. Автореферат, опубликованные статьи полностью отражают содержание работы. По теме диссертационной работы опубликованы 4 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных. Диссертационное исследование является завершённой научно-исследовательской работой и выполнено на высоком уровне. Полученные автором результаты и сформулированные выводы не вызывают сомнений.

Результаты могут быть использованы в ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГБУН Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБУН Международном Томографическом центре СО РАН, ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, а также в учебных курсах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и других ВУЗов.

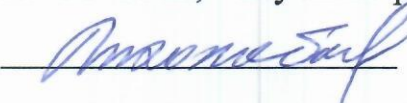
Заключение

На основании проведённого анализа можно заключить, что диссертационная работа Рыбочкина П.В. «Биогибридные палладиевые катализаторы на бактериальных клетках: синтез, характеристика и применение в реакциях кросс-сочетания» является законченной научно-квалификационной работой и по актуальности, объёму экспериментального материала, новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук согласно пунктам 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней»

Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор, Рыбочкин Павел Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

Лихолобов Владимир Александрович

член-корр. РАН, д.х.н., проф., гл.науч.сотр., ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, научный руководитель Омского научного центра СО РАН,  В.А.Лихолобов

Контактные данные: тел.: +7-913-628-06-62, likholobov47@mail.ru

Адрес места работы: 630090, г.Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 5; Федеральный исследовательский центр “Институт катализа Сибирского отделения Российской академии наук, Отдел физико-химических исследований на атомно-молекулярном уровне.

Согласен на обработку моих персональных данных

Подпись Лихолобова Владимира Александровича заверяю

Ученый секретарь ФИЦ ИК СО РАН



Ю.В.Дубинин

19.05.2025