

СВЕДЕНИЯ О РЕЗУЛЬТАТАХ ПУБЛИЧНОЙ ЗАЩИТЫ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертационный совет Д 212.267.23, созданный на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», извещает о результатах состоявшейся 06 февраля 2020 года публичной защиты диссертации Шувараковой Екатерины Игоревны «Исследование электроноакцепторных центров на поверхности оксидов и их эволюция в ходе деструктивной сорбции CF_2Cl_2 и каталитического дегидрохлорирования 1-хлорбутана» по специальности 02.00.04 – Физическая химия на соискание ученой степени кандидата химических наук.

На заседании присутствовали 17 из 25 членов диссертационного совета, из них 8 докторов наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия:

- | | |
|---|-----------|
| 1. Мамаев А. И., доктор химических наук, профессор,
председатель диссертационного совета, | 02.00.04, |
| 2. Борило Л. П., доктор технических наук, профессор,
заместитель председателя диссертационного совета, | 02.00.01, |
| 3. Водянкина О. В., доктор химических наук, профессор,
заместитель председателя диссертационного совета, | 02.00.04, |
| 4. Кузнецова С. А., кандидат химических наук, доцент,
ученый секретарь диссертационного совета, | 02.00.01, |
| 5. Баранникова С. А., доктор физико-математических наук,
доцент, | 02.00.01, |
| 6. Ивонин И. В., доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник, | 02.00.01, |
| 7. Коботаева Н. С. доктор химических наук,
старший научный сотрудник, | 02.00.04, |
| 8. Козик В. В., доктор технических наук, профессор, | 02.00.01, |
| 9. Колпакова Н. А., доктор химических наук, профессор, | 02.00.01, |
| 10. Малиновская Т. Д., доктор химических наук, профессор, | 02.00.01, |
| 11. Отмахов В. И., доктор технических наук, профессор, | 02.00.04, |
| 12. Паукштис Е. А., доктор химических наук,
старший научный сотрудник, | 02.00.04, |
| 13. Сачков В. И., доктор химических наук, доцент, | 02.00.01, |
| 14. Смагин В. П., доктор химических наук, доцент, | 02.00.04, |
| 15. Соколова И. В., доктор физико-математических наук,
профессор, | 02.00.04, |
| 16. Чайковская О. Н., доктор физико-математических наук, доцент, | 02.00.04, |
| 17. Черкасова Т. Г., доктор химических наук, профессор, | 02.00.01. |

Заседание провел председатель диссертационного совета доктор химических наук, профессор Мамаев Анатолий Иванович.

По результатам защиты диссертации тайным голосованием (результаты голосования: за присуждение ученой степени – 17, против – нет, недействительных бюллетеней – нет) диссертационный совет принял решение присудить Е. И. Шувараковой ученую степень кандидата химических наук.

**Заключение диссертационного совета Д 212.267.23,
созданного на базе федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук**

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 06.02.2020 № 34

О присуждении **Шувараковой Екатерине Игоревне**, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация **«Закономерности формирования электроноакцепторных центров на поверхности оксидов и их превращений при взаимодействии с CF_2Cl_2 и 1-хлорбутаном»** по специальности **02.00.04 – Физическая химия**, принята к защите 26.11.2019 (протокол заседания № 31) диссертационным советом Д 212.267.23, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, приказ о создании диссертационного совета № 748/нк от 22.06.2016).

Соискатель **Шуваракова Екатерина Игоревна**, 1990 года рождения.

В 2013 году соискатель окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет дизайна и технологий».

В 2017 г. соискатель очно окончила аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории исследования наноструктурированных катализаторов и сорбентов в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена в лаборатории исследования наноструктурированных катализаторов и сорбентов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – кандидат химических наук, **Бедило Александр Фёдорович**, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», лаборатория исследования наноструктурированных катализаторов и сорбентов, старший научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Голубева Елена Николаевна, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», лаборатория химической кинетики, ведущий научный сотрудник

Егорова Светлана Робертовна, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», научно-исследовательская лаборатория «Промышленный катализ», ведущий научный сотрудник

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук**, г. Новосибирск, в своем положительном отзыве, подписанном **Матвиенко Александром Анатольевичем** (кандидат химических наук, руководитель группы реакционной способности твердых веществ), указала, что понимание химической природы и определение концентрации активных центров важно для понимания механизмов каталитических реакций и разработки более активных, селективных и стабильных катализаторов. Спектроскопия ЭПР является одним из немногих физических методов, способных надежно детектировать высокоактивные электроноакцепторные центры, присутствующие на поверхности в маленьких

концентрациях. Недостаток понимания природы электроноакцепторных центров на поверхности оксидов значительно затрудняет установление механизмов протекающих на них каталитических реакций. Е. И. Шуварковой проведено исследование влияния модификации поверхности оксидов, в том числе в ходе каталитических и топохимических реакций, на концентрацию электроноакцепторных центров; установлена зависимость между силой и концентрацией электроноакцепторных центров на поверхности оксидов и концентрацией катион-радикалов, образующихся при их взаимодействии с ароматическими молекулами с различными потенциалами ионизации; установлено, что нанесение сульфат-ионов на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к значительному росту концентрации слабых электроноакцепторных центров; показано, что нанесение ионов калия на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ снижает концентрацию электроноакцепторных центров; предложена модель строения электроноакцепторных центров на поверхности высокодисперсных оксидов и разработаны рекомендации для проведения процедуры тестирования электроноакцепторных центров; продемонстрировано возникновение электроноакцепторных центров непосредственно перед окончанием индукционного периода реакции деструктивной сорбции CF_2Cl_2 на поверхности аэрогелей MgO и MgO , модифицированного оксидом ванадия и достижение их максимальной концентрации в ходе быстрой стадии процесса превращения оксида магния; впервые установлена корреляция между концентрацией электроноакцепторных центров и конверсией 1-хлорбутана в ходе реакции дегидрохлорирования на нанокристаллических MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 , а также Al_2O_3 и ZrO_2 , модифицированных сульфат-ионами. Предложенный подход к тестированию электроноакцепторных центров в ходе каталитических реакций методом ЭПР с использованием спиновых зондов может применяться для самых различных реакций, протекающих на кислотных катализаторах, и установления роли электроноакцепторных центров в этих реакциях. Полученные результаты могут быть использованы для создания новых деструктивных сорбентов сложного состава и предсказания их свойств, а также для предсказания каталитической активности в реакции дегидрохлорирования на кислотных катализаторах.

Соискатель имеет 58 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 37 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 6 работ (в том числе в рецензируемых научных журналах, входящих в Web of Science, опубликовано 5 работ), в сборниках материалов международных и российских конференций опубликована 31 работа. Общий объем публикаций – 10,45 а.л., авторский вклад – 4,47 а.л.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Наиболее значительные работы по теме диссертации, опубликованные в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:

1. Бедило А. Ф. Влияние модифицирования нанокристаллических аэрогелей MgO ванадием и углеродом на деструктивную сорбцию CF_2Cl_2 и $CFCl_3$ // А. Ф. Бедило, А. М. Володин, И. В. Мишаков, В. В. Чесноков, Е. В. Ильина, И. В. Токарева, **Е. И. Шуваракова** // Кинетика и катализ.– 2014.– Т. 55, № 4. – С. 547– 554. – 0,82 / 0,16 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Bedilo A. F. Effect of the Modification of Nanocrystalline MgO Aerogels with Vanadium and Carbon on the Destructive Sorption of CF_2Cl_2 and $CFCl_3$ / A. F. Bedilo, A. M. Volodin, I. V. Mishakov, V. V. Chesnokov, E. V. Il'ina, I. V. Tokareva, **E. I. Shuvarakova** // Kinetics and Catalysis. – 2014. – Vol. 55, is. 4. – P. 520–527. – DOI: 10.1134/S0023158414040016.

2. Bedilo A. F. Silica-Coated Nanocrystalline TiO_2 with Improved Thermal Stability / A. F. Bedilo, **E. I. Shuvarakova**, A. M. Volodin // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45, is. 3. – P. 3547–3553. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.11.013. – 1,05 / 0,42 а.л. (*Web of Science*).

3. **Shuvarakova E. I.** Dehydrochlorination of 1-Chlorobutane Over NanocrystallineMgO: The Role of Electron-Acceptor Sites / E. I. Shuvarakova,

A. F. Bedilo, V. V. Chesnokov, R. M. Kenzhin // Topics in Catalysis. – 2018. – Vol. 61, is. 18–19, SI. – P. 2035–2041. – DOI: 10.1007/s11244-018-1000-8. – 0,7 / 0,35 а.л. (*Web of Science*).

4. Vedyagin A. A. Study of MgO Transformation into MgF₂ in the Presence of CF₂Cl₂ / A. A. Vedyagin, A. F. Bedilo, I. V. Mishakov, **E. I. Shuvarakova** // Journal of the Serbian Chemical Society. – 2017. – Vol. 82, is. 5. – P. 523–538. – DOI: 10.2298/JSC161020037V. – 1,08 / 0,36 а.л. (*Web of Science*).

5. Bedilo A. F. Characterization of Electron-Donor and Electron-Acceptor Sites on the Surface of Sulfated Alumina Using Spin Probes / A. F. Bedilo, **E. I. Shuvarakova**, A. A. Rybinskaya, D. A. Medvedev // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118, is. 29. – P. 15779–15794. – DOI: 10.1021/jp503523k. – 2,26 / 1,02 а.л. (*Web of Science*).

На автореферат поступило 7 положительных отзывов. Отзывы представили:

- Е. В. Потушинская**, канд. техн. наук, доцент кафедры химии, химической технологии и товароведения Новосибирского технологического института Российского государственного университета им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), г. Москва, *без замечаний*.
- А. М. Агафонцев**, канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории терпеновых соединений Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, *с замечаниями*: из текста автореферата неясно, чем обусловлен выбор температуры 80 °С для прогрева образца с зондом (стр. 8); автор говорит о электронодонорных и электроноакцепторных центрах, хотя из рисунка 5 следует, что на поверхности оксида алюминия существуют скорее кислотные и основные центры; непонятно каким образом стабилизация протона может сделать его более сильным электроноакцепторным или кислотным центром.
- В. Г. Матвеева**, д-р хим. наук, проф., профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета, *с замечаниями*: неясно, чем обусловлен выбор модельной системы для отработки методики тестирования электроноакцепторных центров; не указано, при каких условиях проводилась реакция деструктивной сорбции CF₂Cl₂ (рисунки 7 и 8).
- В. Л. Юрпалов**, канд.

хим. наук, научный сотрудник лаборатории аналитических и физико-химических методов исследования Центра новых химических технологий Федерального исследовательского центра «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН» (Омский филиал), с *вопросами*: о каких центрах идет речь на стр. 7, где говорится о «выдерживании образца с выбранным зондом при комнатной температуре ... до достижения максимальной концентрации центров»? имеются ли предположения о том, какие еще по природе активные электроноакцепторные центры могут присутствовать на поверхности $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ или других систем, исследованных в работе, и каково их возможное строение? 5. **А. С. Федотов**, канд. хим. наук, доц., ведущий научный сотрудник лаборатории «Каталитических нанотехнологий» (№12) Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, с *замечаниями*: в науке концентрации бывают не «маленькие», а «малые», кроме того, на с. 3 необходимо было указать пределы детектирования указанных активных центров предложенным методом; формулировка предмета исследования слишком общая, нет никакой конкретики; слово «образцах» в формулировке на с. 5 «Продемонстрирована возможность существования электроноакцепторных центров на поверхности катализаторов образцах в ходе исследованной каталитической реакции» является явно излишним; в формулировке теоретической значимости правильно было написать «оксидов»; на стр. 7, 8 из формулировки абзаца: «Стандартная методика тестирования электроноакцепторных центров заключается» непонятно, каким образом проводили измерения, по стандартной методике или экспресс-методом, а если стандартная методика по каким-то причинам не подходит, неясно, зачем нужно было ее описывать в автореферате; на с. 8 логично было написать, что измерения проводили «каждые 24 часа»; если диссертацию защищает конкретный человек, непонятно, причем тут «мы»; на стр. 8 в последнем абзаце неясно, каков диапазон указанных «нескольких процентов»; везде в тексте фигурирует слово «центры», однако, в заголовке данной таблицы появляется новое слово, которое не встречается более нигде, кроме как в ссылке на официальную страницу института, указанную на стр. 2; рисунок 5 содержит в себе несколько рисунков с А по Г, о которых ни в тексте, ни в подписях к этому

рисунку ничего не говорится; в тексте не приводится расшифровка аббревиатуры ТНБ; записывать единицы измерения в падежах некорректно, тем более, что это слово и так уже стоит перед указанными численными значениями; в научных текстах принято сокращать массовое содержание до «мас. %». 6. **А. Ю. Стахеев**, д-р хим. наук проф., заведующий лабораторией катализа нанесенными металлами и их оксидами (№ 35) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского, г. Москва, *без замечаний*. 7. **А. Г. Марьясов** канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник лаборатории магнитной радиоспектроскопии Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, *без замечаний*.

В отзывах отмечается, что высокодисперсные оксиды широко используются в качестве носителей катализаторов для различных химических процессов. Исследование активных центров поверхности является актуальной задачей для понимания механизмов каталитических реакций, протекающих на таких материалах. Е. И. Шуварковой проделана обширная работа, включающая синтез объектов исследования, проведение спектроскопических экспериментов, а также каталитических испытаний; впервые установлена причина появления индукционного периода в реакции деструктивной сорбции фреона CF_2Cl_2 , заключающаяся в формировании активных центров на поверхности оксидов в ходе самой реакции; разработан метод ЭПР *ex situ* и продемонстрированы возможности определения этим методом концентрации электроноакцепторных центров в ходе реакции. Полученные данные могут быть использованы для создания новых деструктивных сорбентов и предсказания их химических свойств.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что **Е. Н. Голубева** является известным специалистом в области исследований свойств поверхности материалов с использованием метода спиновых зондов, кинетических исследований химических процессов, протекающих с участием стабильных парамагнитных частиц в растворах и в сверхкритическом CO_2 ; **С. Р. Егоровá** является признанным специалистом в области разработки и исследований оксидных катализаторов на основе Al_2O_3 для каталитических

процессов дегидрирования / дегидрохлорирования органических соединений, а также изучения влияния модификаторов различной природы на изменение физико-химических свойств поверхности алюмооксидных катализаторов, включая каталитические свойства; **Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН** известен своими достижениями в области синтеза и исследований морфологии, структурных свойств поверхности наноструктурированных оксидных материалов, их физико-химических свойств, включая фотокаталитические свойства, свойства кислородного обмена.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана новая методика для тестирования электроноакцепторных центров методом ЭПР *ex situ* на поверхности различных оксидных материалов, в том числе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , MgO , ZrO_2 с использованием молекул-зондов различной природы, что существенно расширяет границы применимости такого метода;

предложен подход к исследованию механизмов химических реакций на примере деструктивной сорбции CF_2Cl_2 на поверхности аэрогелей MgO и VO_x MgO , в том числе продемонстрировано возникновение слабых электроноакцепторных центров перед окончанием индукционного периода и достижение их максимальной концентрации в ходе быстрого превращения MgO в MgF_2 ;

доказано наличие следующих закономерностей: установлен значительный рост концентрации слабых электроноакцепторных центров на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, тестируемых с помощью таких зондов, как антрацен, перилен или фенотиазин, при введении сульфат-ионов от 2 до 16 масс.% в пересчете на SO_3 на поверхность оксида алюминия;

показано, что введением катионов различной природы можно управлять состоянием и концентрацией электроноакцепторных центров на поверхности оксидов, в том числе нанесение ионов калия (1-8 масс.%) на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к существенному снижению концентрации электроноакцепторных центров, в то время как нанесение хлорид-ионов (1-8 масс.%) приводит к росту

концентрации слабых электроноакцепторных центров в 2–3 раза; нанесение небольших количеств SiO_2 (0,5–5 масс %) на поверхность ксерогелей TiO_2 приводит к существенному повышению их термической стабильности до 800 °С без уменьшения доступности электроноакцепторных центров;

введена классификация электроноакцепторных центров по сродству к электрону, равному потенциалу ионизации ароматической молекулы-зонда.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана применимость расширенного методического подхода для развития теоретических представлений о механизме процесса ионизации и последующей олигомеризации ароматических молекул на электроноакцепторных центрах высокодисперсных оксидов алюминия, магния, циркония и титана;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс экспериментальных методик на базе метода ЭПР, позволивший получить новые результаты по влиянию вводимых ионов на образование электроноакцепторных центров на поверхности оксидов;

раскрыта модель строения электроноакцепторных центров на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, модифицированного сульфатами;

изучена и установлена линейная зависимость между концентрацией слабых электроноакцепторных центров, тестируемых с использованием перилена в качестве спинового зонда, и скоростью каталитической реакции дегидрохлорирования 1-хлорбутана на катализаторах на основе нанокристаллических MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 , а также Al_2O_3 и ZrO_2 , модифицированных сульфат-ионами.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

представлены методические рекомендации по тестированию электроноакцепторных центров в ходе каталитических реакций методом ЭПР *ex situ* с использованием спиновых зондов, которое может быть использовано для создания новых деструктивных сорбентов сложного состава для реакции дегидрохлорирования, разложения галогенсодержащих органических соединений, а также других реакций, протекающих на кислотных катализаторах, в том числе для установления роли электроноакцепторных центров в этих реакциях.

Рекомендации об использовании результатов диссертационного исследования. Результаты диссертации рекомендуется использовать в образовательных и научно-исследовательских организациях, занимающихся изучением механизма каталитических и твердофазных реакций, таких как Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН» (г. Новосибирск), Институт проблем химической физики РАН (г. Черноголовка), Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск) и др.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на современном сертифицированном научном оборудовании с использованием обоснованных калибровок, показана воспроизводимость результатов экспериментальных исследований в различных условиях;

установлена согласованность результатов, полученных соискателем, с данными других исследователей, представленными в независимых источниках по тематике исследования;

использованы современные методики сбора и обработки исходной информации с применением современных приборов и оборудования на основе комплекса современных физико-химических методов.

Личный вклад соискателя состоит в: участии в постановке цели и задач, решаемых в рамках диссертационной работы; самостоятельном проведении синтеза образцов катализаторов, выполнении экспериментов по исследованию электроноакцепторных центров методом ЭПР *ex situ*, экспериментов по деструктивной сорбции фреона и каталитических исследованиях; участии в интерпретации полученных результатов и подготовке материалов к публикации.

Диссертация отвечает критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней для диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, и, в соответствии с пунктом 9 Положения, является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, направленной на выявление закономерностей формирования электроноакцепторных центров на поверхности высокодисперсных оксидов металлов, в том числе в ходе каталитических и топохимических реакций, имеющей значение для развития физической химии.

На заседании 06.02.2020 диссертационный совет принял решение присудить **Шуваракowej Е. И.** ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 8 докторов наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 17, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета



Мамаев Анатолий Иванович

Ученый секретарь
диссертационного совета

Кузнецова Светлана Анатольевна

06.02.2020