

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 003.012.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 10.02.2021 № _____

О присуждении Буруевой Дудари Баировне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Установление факторов, влияющих на парность присоединения водорода в гетерогенном гидрировании на нанесенных моно- и биметаллических катализаторах» по специальности 02.00.04 «Физическая химия» принята к защите 25.11.2020 (протокол заседания № 14) диссертационным советом Д 003.012.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, приказ о создании диссертационного совета от 02.11.2012 № 714/нк.

Соискатель Буруева Дудари Баировна, 1994 года рождения, в 2016 году окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет». В 2020 году закончила очную аспирантуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский

национальный исследовательский государственный университет». Работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Диссертация выполнена в лаборатории магнитно-резонансной микротомографии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Коптюг Игорь Валентинович, руководитель научного направления, главный научный сотрудник лаборатории магнитно-резонансной микротомографии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. Поляков Николай Эдуардович, доктор химических наук, заведующий лабораторией магнитных явлений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук;

2. Бабайлов Сергей Павлович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории полиядерных металл-органических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский

государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва, в своем положительном заключении, подписанном Колягиным Юрием Геннадьевичем, кандидатом химических наук, ведущим научным сотрудником лаборатории кинетики и катализа, и Ивановой Ириной Игоревной, доктором химических наук, главным научным сотрудником, заведующей лабораторией кинетики и катализа, указала, что «Результаты диссертации имеют как фундаментальную научную ценность, так и прикладную ценность в области усиления сигнала ЯМР методом индуцированной параводородом поляризации ядерных спинов. Полученная информация может быть использована для целенаправленного синтеза усовершенствованных катализаторов для получения значительного усиления сигнала ЯМР в случае контрастных агентов на основе гетерогенного ИППЯ. <...> Диссертация Буруевой Д.Б. соответствует требованиям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г. (с изменениями, внесенными Постановлением правительства РФ №335 от 21 апреля 2016 года), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Буруева Дударь Баировна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия».

Соискатель имеет 18 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 18 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 6 работ. Из них в рецензируемых научных изданиях, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, опубликовано 5 работ. Также опубликовано 12 тезисов докладов на конференциях. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах. Общий объем публикаций соискателя составляет приблизительно 6 печатных листов. Авторский вклад в опубликованных работах составил 80%.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. D.B. Burueva, K.V. Kovtunov, A.V. Bukhtiyarov, D.A. Barskiy, I.P. Prosvirin, I.S. Mashkovsky, G.N. Baeva, V.I. Bukhtiyarov, A.Yu. Stakheev, I.V. Koptyug. Selective single-site Pd–In hydrogenation catalyst for production of enhanced magnetic resonance signals using parahydrogen // *Chemistry A European Journal*. — 2018. — № 24. — С. 2547–2553.
2. Бурueva Д.Б., Сковпин И.В., Живонитко В.В., Сальников О.Г., Романов А.С., Ковтунов К.В., Коптюг И.В. Применение параводорода для механистических исследований гетерогенных каталитических процессов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. — 2017. — № 2. — С. 273–281.
3. E.V. Pokochueva, D.B. Burueva, L.M. Kovtunova, A.V. Bukhtiyarov, A.Yu. Gladky, K.V. Kovtunov, I.V. Koptyug, V.I. Bukhtiyarov. Mechanistic in situ investigation of heterogeneous hydrogenation over Rh/TiO₂ catalysts: selectivity, pairwise route, catalyst nature // *Faraday Discussions*. — 2020. Статья опубликована онлайн и доступна по ссылке: <https://dx.doi.org/10.1039/C9FD00138G>
4. A.V. Bukhtiyarov, D.B. Burueva, I.P. Prosvirin, A.Yu. Klyushin, M.A. Panafidin, K.V. Kovtunov, V.I. Bukhtiyarov, I.V. Koptyug. Bimetallic Pd–Au/highly oriented pyrolytic graphite catalysts: from composition to pairwise parahydrogen addition selectivity // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2018. — № 122. — С. 18588–18595.
5. O.G. Salnikov, D.B. Burueva, E.Y. Gerasimov, A.V. Bukhtiyarov, A.K. Khudorozhkov, I.P. Prosvirin, L.M. Kovtunova, D.A. Barskiy, V.I. Bukhtiyarov, K.V. Kovtunov, I.V. Koptyug. The effect of oxidative and reductive treatments of titania-supported metal catalysts on the pairwise hydrogen addition to unsaturated hydrocarbons // *Catalysis Today*. — 2017. — № 283. — С. 82–88.
6. K.V. Kovtunov, D.A. Barskiy, O.G. Salnikov, D.B. Burueva, A.K. Khudorozhkov, A.V. Bukhtiyarov, I.P. Prosvirin, E.Y. Gerasimov,

V.I. Bukhtiyarov, I.V. Koptug. Strong metal-support interactions for Pd supported on TiO_2 catalysts in heterogeneous hydrogenation with parahydrogen // ChemCatChem. — 2015. — №7. — С. 2581–2584.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук от доктора химических наук Стахеева А.Ю., содержит замечание:

<...> несмотря на большой объем проделанной работы, полученные данные все же не позволяют достичь детального понимания структуры активного каталитического центра, ответственного за парное присоединение водорода. Тем не менее, в диссертационной работе Буруевой Д.Б. <...> определен ряд закономерностей, позволяющий существенно продвинуться в этом направлении.

2. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН) от кандидата химических наук Шернюкова А.В., содержит следующие замечания:

1) К недостаткам оформления автореферата можно отнести отсутствие где-либо, кроме обсуждения раздела 3.5, описания самих экспериментов по гидрированию. Например, не указана температура процессов, скорости потоков и т.д., что не позволяет судить о сравнимости приведенных характеристик процессов между собой.

2) При обсуждении результатов для каталитической системы Pd-In/ Al_2O_3 было показано, что учет релаксации и неадиабатичности при переносе продуктов реакции в спектрометр, где и происходят непосредственно измерения, на порядок повышает конечный результат процента парности (судя по приведенным цифрам при 400°C в

[9.3%]/[0.6%]=15.5 раза). Следует ли ожидать подобного результата, если учитывать эти факторы для остальных данных по проценту парного присоединения, в том числе других каталитических систем и температур? Воспроизводятся ли полученные значения и каков их разброс при этом? Что вызывает больший интерес эффективность самого катализатора или всей установки в целом?

3. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук от кандидата химических наук Шестеркиной А.А., содержит замечание:

В качестве замечания по работе следует отметить, что диссертант в автореферате не обсуждает способы приготовления исследуемых катализаторов, однако в самой диссертации методам приготовления катализаторов уделяется достаточное внимание.

4. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук от доктора физико-математических наук Чаповского П.Л., содержит замечание:

Автор приводит результаты исследования интерметаллического катализатора Pd-In/Al₂O₃ и пишет, что данный катализатор проявил значительную активность в парном присоединении и его доля составила порядка 9% (с учетом релаксационных потерь), что является наибольшим значением, достигнутым к настоящему времени в случае гетерогенного газофазного гидрирования. Однако теоретически достижимая поляризация для ИППЯ составляет 100%. Чем можно объяснить это различие?

5. Из Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный

исследовательский государственный университет» от кандидата химических наук Ельцова И.В., содержит следующие замечания:

1) На стр. 7 автореферата говорится, что межплоскостные расстояния в слое палладия изменяются в пределах 2.17 - 2.25 Å. Эти данные были получены методом просвечивающей электронной микроскопии. Хотелось бы знать точность определения расстояний, полученных этим методом. Может быть, с учетом погрешности измерений, это одна и та же величина?

2) Изменение активности катализатора в работе объясняется эффектом сильного взаимодействия металл/носитель, вызванного частичным растворением палладия в решетке диоксида титана (стр. 8). Хотелось бы знать, насколько глубоко происходит проникновение двух фаз? Так как реакция гидрирования протекает на поверхности катализатора, то, следовательно, такое проникновение должно быть сквозным, чтобы отразиться на эффективности процесса. Возможно ли уменьшить данный температурный эффект за счет утолщения слоя металла на носителе?

6. Из Федерального государственного автономного образовательного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук от кандидата химических наук Кулагиной Д.А., содержит замечание:

В тексте автореферата не указана точность и погрешность измеренных экспериментальных величин, что не принято при использовании экспериментальных результатов.

Все отзывы положительные.

Выбор ведущей организации обосновывается ее лидирующей позицией в исследованиях различных областей химии, включая такие разделы физической химии, как магнитно-резонансные методы исследования и механистические исследования химических реакций; официальных оппонентов – их высокой

квалификацией и значительным опытом работы в области физической химии и магнитного резонанса, в частности.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

раскрыты факторы, влияющие на парность присоединения водорода в газофазном гетерогенном гидрировании ряда ненасыщенных углеводородов (пропилен, пропин, 1,3-бутадиен, 1-бутин) на монометаллических катализаторах (Rh, Pt, Pd, Ir), нанесенных на диоксид титана;

доказана перспективность использования гетерогенных катализаторов с одноатомным распределением активного металла на примере интерметаллического катализатора Pd-In/Al₂O₃ для достижения высоких усилений сигнала ЯМР методом индуцированной параводородом поляризации ядер.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

предложена и экспериментально подтверждена гипотеза о том, что активность гетерогенного катализатора Pd/TiO₂ в парном присоединении водорода к 1,3-бутадиену может служить маркером структурных изменений поверхности катализатора – формирование состояния Pd^{δ+} на поверхности катализатора Pd/TiO₂ вследствие высокотемпературного восстановления приводит к значительному снижению его активности в парном присоединении водорода;

установлено влияние структуры биметаллических частиц на активность в парном присоединении водорода в гетерогенно-каталитических процессах гидрирования пропина на катализаторах Pd-Au и Pd-In.

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

выявлены факторы, влияющие на парность присоединения водорода в гетерогенном гидрировании ненасыщенных углеводородов на нанесенных моно- и биметаллических катализаторах;

представлены практические рекомендации по приготовлению катализаторов, демонстрирующих значительную активность в парном присоединении водорода и, как следствие, высокие уровни усиления сигнала ЯМР, что может быть использовано на практике для получения контрастных агентов для их эффективной визуализации методами магнитно-резонансной томографии.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ результаты получены с использованием современных методик спектроскопии ЯМР высокого разрешения; показана воспроизводимость экспериментальных результатов;

идея проведенного исследования базируется на тщательном анализе современной литературы по проблематике исследования и обобщении передового мирового опыта в этой области исследований и на методе исследования парного присоединения водорода в гетерогенных процессах гидрирования, созданного в лаборатории магнитно-резонансной микротомографии (ФБГУН Институт Международный томографический центр СО РАН);

установлено, что данные характеристики катализаторов, полученные с использованием различных физико-химических методов, взаимосогласованы, что подтверждает достоверность сделанных выводов.

Личный вклад соискателя состоит в участии в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, анализе имеющихся литературных данных, планировании и непосредственном проведении экспериментов (за исключением приготовления и характеристики катализаторов), обработке, интерпретации и обобщении полученных данных, а также в апробации результатов и подготовке публикаций по выполненной работе в профильные научные издания.

Диссертация Буруевой Д.Б. полностью соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, изложенным в пункте 9 Положения о присуждении ученых степеней. Данная научно-квалификационная работа содержит решения научных задач по установлению факторов, влияющих на парность присоединения водорода в гетерогенном гидрировании на нанесенных моно- и биметаллических катализаторах.

На заседании 10 февраля 2021 г. диссертационный совет принял решение присудить Буруевой Дударь Баировне ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.04 «Физическая химия».

При проведении открытого голосования в удаленном интерактивном режиме диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 7 докторов наук по специальности 02.00.04 «Физическая химия» рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за - 17, против - нет.

Председатель

диссертационного совета, академик

В.Н. Пармон

Ученый секретарь

диссертационного совета, к.х.н.

А.А. Ведягин

10.02.2021