

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.222.01,
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 15 мая 2024 года № 9

О присуждении Ковалеву Евгению Павловичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Исследование процессов сорбции и взаимодействия легких углеводородов и ионных жидкостей методом НПВО ИК-Фурье спектроскопии в режиме *in situ*» по специальности 1.4.4 Физическая химия принята к защите 19 февраля 2024 г. (протокол заседания № 4) диссертационным советом 24.1.222.01, 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 № 714/нк от 02.11.2012.

Соискатель Ковалев Евгений Павлович, 16 мая 1997 года рождения, в 2020 году окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет». С 01.09.2020 года по настоящее время обучается в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по направлению подготовки 04.06.01 – «Химические науки». Работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа

им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Диссертация выполнена в Лаборатории колебательной спектроскопии и химической визуализации Отдела физико-химических методов исследования Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Научный руководитель — кандидат химических наук Шалыгин Антон Сергеевич, до 31.12.2023 работал научным сотрудником Лаборатории колебательной спектроскопии и химической визуализации Отдела физико-химических методов исследования Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», в настоящее время работает в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. Федин Матвей Владимирович — доктор физико-математических наук, профессор РАН, директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный Томографический Центр» Сибирского отделения Российской академии наук;

2. Опарин Роман Дмитриевич — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории «ЯМР-спектроскопия и численные методы исследования жидких систем» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), г. Новосибирск, в своем

положительном отзыве, который подписан доктором химических наук Чесноковым Евгением Николаевичем, заведующим лабораторией лазерной фотохимии ИХКГ СО РАН, указала, что «Диссертационная работа, выполненная Евгением Павловичем Ковалевым, посвящена экспериментальному исследованию процессов сорбции легких углеводородов (этан, этилен и ацетилен) ионными жидкостями на основе имидазолия. <...> Автореферат соответствует диссертации и в полной мере отражает основные разделы и положения выполненной работы. <...> Указанные замечания не умаляют высокой оценки диссертационной работы Ковалева Е.П., которая является законченным научным трудом и содержит результаты, представляющие фундаментальный и практический интерес, и являющиеся важными для развития технологии разделения газовых смесей. Научная новизна и актуальность проделанной работы не вызывают сомнения. На основе вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа Ковалева Евгения Павловича *«Исследование процессов сорбции и взаимодействия легких углеводородов и ионных жидкостей методом НПВО ИК-Фурье спектроскопии в режиме in situ»* по уровню выполнения, объёму, актуальности, новизне и значимости полученных результатов соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе отвечает критерием пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (в текущей редакции). Диссертация является научно-квалификационной работой, в которой содержатся научно-обоснованные теоретические и практические результаты, направленные на раскрытие механизмов сорбции молекул легких углеводородов ионными жидкостями. <...> автор работы, Ковалев Евгений Павлович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. — физическая химия».

Соискатель имеет 17 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 8 работ, из них в рецензируемых научных изданиях, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, опубликованы 3 статьи, также опубликовано 5 тезисов докладов конференций. В диссертации отсутствуют

недостовверные сведения об опубликованных соискателем работах. Общий объем публикаций соискателя составляет приблизительно 7 печатных листов. Авторский вклад в опубликованных работах 70 %.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

1. Kovalev, E. P. Interactions of C₂H₆ and C₂H₄ with the homologous series [C_nMIM][BF₄] ionic liquids at high pressure studied by in situ ATR-FTIR spectroscopy / E. P. Kovalev, A. S. Shalygin, A. A. Shubin, I. V. Kozhevnikov, S. A. Prikhod'ko, N. Y. Adonin, S. G. Kazarian, O. N. Martyanov // Journal of Molecular Liquids. – 2022. – Vol. 348. – P. 118082.

2. Kovalev, E. P. Spectral characteristics of ethylene sorbed by silver-containing ionic liquids studied by in situ ATR-FTIR spectroscopy / E. P. Kovalev, S. A. Prikhod'ko, A. S. Shalygin, O. N. Martyanov // Mendeleev Communications. – 2023. – Vol. 33. – № 3. – P. 425-427.

3. Kovalev, E. P. Correlation between absorbed acetylene spectral characteristic and nature of ionic liquids studied by in situ ATR-FTIR spectroscopy / E. P. Kovalev, A. S. Shalygin, S. A. Prikhod'ko, N. Y. Adonin, O. N. Martyanov // Journal of Molecular Liquids. – 2023. – Vol. 392. – P. 123509.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Из Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН от кандидата химических наук Улантимова Антона Александровича, отзыв замечаний не содержит.

2. Из ООО «Новые технологические решения» от кандидата химических наук Кузнецовой Анны Андреевны, которая отметила, что в тексте автореферата отсутствует расшифровка некоторых аббревиатур, сокращений и обозначений.

3. Из Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН от кандидата химических наук Сыроева Виталия Игоревича. В отзыве есть следующие замечания: не указана причина выбора ионных жидкостей на основе катионов имидазолия в качестве объектов исследования, а также отсутствует расшифровка аббревиатуры НПВО.

4. Из Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН от кандидата химических наук Бурыкиной Юлии Владимировны. Автор отмечает, что

автореферат содержит небрежность в оформлении схем химической реакции.

5. Из Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН от доктора химических наук, профессора Кустова Леонида Модестовича. В отзыве отмечено, что автореферат содержит неудачные и непонятные фразы и формулировки. Кроме того, автор указывает, что в работе отсутствуют исследование образования π -комплексов серебра и меди с ацетиленом.

Все отзывы положительные.

Выбор ведущей организации обосновывается её лидирующей позицией в исследованиях различных областей химии, включая такие направления физической химии, как экспериментально-теоретическое определение структурно-динамических параметров строения молекул, а также создание и разработка методов компьютерного моделирования. Выбор в качестве оппонента доктора физико-математических наук, профессора РАН Федина Матвея Владимировича обосновывается его высокой квалификацией в области исследования свойств и применения ионных жидкостей, наличием публикаций в соответствующей области исследования. Выбор в качестве оппонента кандидата химических наук Опарина Романа Дмитриевича обосновывается его высокой квалификацией в области применения инфракрасной спектроскопии для широкого класса объектов, а также наличием публикаций в соответствующей области исследования и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

установлено методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) *in situ*, что различные неспецифические и специфические межмолекулярные взаимодействия определяют особенности процесса абсорбции этана, этилена и ацетилена ионными жидкостями;

показано, что абсорбция этана в среде ионных жидкостей является результатом ван-дер-ваальсовых взаимодействий, а также обусловлена растворением в её свободном объёме. В случае ацетилена, основной вклад в абсорбцию вносит образование водородных связей с анионом ионной жидкости, при этом её неполярность и свободный объём, напротив, приводят к уменьшению

растворимости ацетилена. Этилен занимает промежуточное положение: вклад таких характеристик, как неполярность ионной жидкости и основность аниона, соизмерим и примерно одинаково влияет на сорбцию.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

впервые предложено и реализовано применение метода ИК-спектроскопии НПВО *in situ* для изучения межмолекулярных взаимодействий легких углеводородов с ионными жидкостями;

показано, что положение полосы ωCH_2 колебания сорбированного этилена характеризует тип его взаимодействия с ионной жидкостью;

изложены идеи о влиянии природы аниона ионной жидкости на формирование π -комплекса этилена в её среде;

изучена взаимосвязь положения полосы $\nu_{\text{as}}\text{C-H}$ колебания абсорбированного ацетилена и основности ионной жидкости, выраженной параметром Камлета — Тафта β ;

показана возможность использовать ацетилен в качестве молекулы-зонда для определения основности растворителя путём измерения смещения полосы $\nu_{\text{as}}\text{C-H}$ колебания;

рассчитаны термодинамические параметры абсорбции этилена и ацетилена и показано, что существенный вклад вносит энтропийный фактор при абсорбции углеводородов.

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

определены параметры при выборе ионных жидкостей для селективного и эффективного разделения компонентов пирогаза, в частности, этана, этилена и ацетилена.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены с применением современного оборудования и отработанной методике эксперимента;

идея проведенного исследования базируется на обзоре и тщательном анализе литературы: систематизации и обобщении данных по использованию ионных жидкостей в процессах абсорбции и разделения газов;

исчерпывающе использованы результаты, полученные ранее другими авторами, которые корректно процитированы в данной работе;

установлена согласованность полученных автором экспериментальных данных с результатами, представленными в литературе.

Личный вклад соискателя состоит в:

участии на этапах постановки задач и разработке плана научно-исследовательской работы;

непосредственном проведении всех измерений с использованием метода ИК-спектроскопии НПВО *in situ*;

анализе и интерпретации полученных экспериментальных данных;

подготовке публикаций по выполненной работе;

апробации результатов диссертационной работы на международных и российских конференциях.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

от доктора химических наук, профессора Сергея Васильевича Коренева вопросы о количествах растворяемых углеводов, о количестве вводимых добавок серебра и их растворении в ионных жидкостях, о влиянии давления и температуры на количество растворяемого газа, о причинах выбора давления этана и этилена в эксперименте;

от доктора химических наук Владимира Николаевича Сидельникова вопросы о типах взаимодействий при абсорбции, а также их зависимости от давления;

от доктора химических наук, профессора РАН Дениса Владимировича Козлова вопросы о количественной оценке растворенного этилена, а также о перспективах использования ионных жидкостей в промышленности и их стабильности;

от доктора химических наук, доцента Александра Григорьевича Степанова замечание по формулировке 4 вывода и вопрос о детектировании π -комплексов;

от доктора химических наук, профессора РАН Николая Юрьевича Адонина вопрос о выборе ионных жидкостей для разделения смеси этилена и ацетилен;

от доктора химических наук, профессора Евгения Павловича Талзи вопрос о

наиболее значимом результате.

Соискатель Ковалев Е. П. согласился с замечаниями, дал ответы на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

По поводу вопроса от Коренева С. В. пояснил, что растворимость легких углеводородов для представленных систем составляет сотые мольные доли. В работе обсуждаются ионные жидкости с концентрацией солей серебра 1 моль/л, которые готовились путем растворения навески соли серебра в ионной жидкости. Рост давления приводит к увеличению растворимости углеводородов, но согласно литературным источникам для растворимости некоторых газов в ионных жидкостях может наблюдаться сложная зависимость величин абсорбции от температуры, что указывает на хемосорбцию. Сорбцию этана проводили при давлениях менее 49 атм, чтобы избежать перехода в сверхкритическое состояние.

По поводу вопроса от Сидельникова В. Н. пояснил, что под ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями подразумевают дисперсионные, ориентационные и индукционные взаимодействия. В работе выделяют водородную связь как отдельный тип взаимодействия. Можно предположить, что увеличение давления приводит к росту доли ван-дер-ваальсовых сил.

По поводу вопроса от Козлова Д. В. пояснил, что оценку разных типов взаимодействий осуществляли на основе интегрального поглощения полос, полученных после деконволюции полосы внеплоскостных деформационных колебаний абсорбированного этилена. Правомерность оценки подтверждают литературные данные. В настоящее время уже существует ряд промышленных процессов с использованием ионных жидкостей, и полученные данные по эффективности разделения многокомпонентных газовых смесей позволяют рассматривать их как альтернативу уже применяемым молекулярным растворителям. Ионные жидкости могут быть использованы многократно в циклах сорбции/десорбции углеводородов, однако в каталитических процессах часто наблюдают дегградацию ионных жидкостей.

По поводу вопроса от Степанова А. Г. пояснил, что детектирование π -комплексов осуществляют с использованием ИК-спектроскопии и ЯМР-спектроскопии.

По поводу вопроса от Адонина Н. Ю. пояснил, что для разделения смеси этилена и ацетилена нужно выбрать ионную жидкость с высокой основностью.

По поводу вопроса от Талзи Е. П. пояснил, что, как считает соискатель, это обнаруженное отрицательное влияние неполярности и свободного объема ионной жидкости на величину абсорбции ацетилена. Кроме того, результат о соизмеримом вкладе таких характеристик ионной жидкости, как полярность и основность, на растворимость этилена.

На заседании 15 мая 2024 года диссертационный совет принял решение присудить Ковалеву Е. П. ученую степень кандидата химических наук за решение задачи применения метода ИК-спектроскопии НПВО в режиме *in situ* как важного инструмента, направленного на раскрытие механизмов сорбции молекул легких углеводородов ионными жидкостями. Полученные результаты имеют как фундаментальное, так и прикладное значение. Диссертация Ковалева Е. П. полностью соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, изложенным в пункте 9 Положения о присуждении ученых степеней.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 8 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации 1.4.4 Физическая химия, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали «за» — 18, «против» — 0, недействительных бюллетеней — 0.

Заместитель председателя
диссертационного совета,
доктор химических наук,
профессор РАН

Адонин Николай Юрьевич

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Максим Олегович Казаков

15.05.2024