

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.150.01 НА БАЗЕ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ  
НАУКИ ИНСТИТУТА ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ  
ИМ. В. В. ВОЕВОДСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА  
СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 03.07.2024, № 13

О присуждении Тютеревой Юлии Евгеньевне, гражданке Российской Федерации, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация *«Генерация активных окислительных  $\cdot\text{OH}$  и  $\text{SO}_4\cdot^-$  радикалов при фотолизе карбоксилатных комплексов железа в сочетании с персульфат-ионом и их применение для фотодегградации модельных экотоксикантов»* в виде рукописи по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» принята к защите 02.05.2024 г., протокол № 6, диссертационным советом 24.1.150.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, приказ о создании диссертационного совета № 1511/нк-от 25.11.2016 года.

Соискатель, *Тютерева Юлия Евгеньевна*, 1997 года рождения, на момент защиты диссертации работает в должности младшего научного сотрудника ИХКГ СО РАН и должности ассистента преподавателя кафедры общей физики физического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ). С 2017 года Ю. Е. Тютерева работает в лаборатории фотохимии ИХКГ СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории фотохимии ИХКГ СО РАН и лаборатории молекулярной фотоники ФЕН НГУ.

*Научный руководитель* – кандидат химических наук **Поздняков Иван Павлович**, старший научный сотрудник лаборатории фотохимии ИХКГ СО РАН.

*Официальные оппоненты:*

1. **Соколова Ирина Владимировна**, доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории фотофизики и фотохимии молекул Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»;

2. **Куренкова Анна Юрьевна**, кандидат химических наук, научный сотрудник отдела гетерогенного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН»;

дали **положительные отзывы** на диссертацию.

*Ведущая организация*, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), в своём **положительном заключении** указала, что данная диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 Положения «О порядке присуждения учёных степеней», утверждённом Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в текущей редакции), а её автор, Тютерева Ю.Е., заслуживает присвоения ей искомой учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества». Подписали данный отзыв: доктор химических наук, заведующий лабораторией органической и супрамолекулярной фотохимии ФИЦ ПХФ и МХ РАН, профессор **Михаил Федорович Будыка** и старший научный сотрудник той же лаборатории, кандидат химических наук, **Мартыанов Тимофей Петрович**. Отзыв утвердил секретарь ФИЦ ПХФ и МХ РАН, доктор химических наук **Психа Борис Львович**.

В положительном заключении *ведущей организации* имеются следующие замечания и вопросы.

- (1) Цель работы (стр. 5) сформулирована скорее как задача, а не цель. В первой части говорится об определении квантовых выходов, что является задачей. При этом в первой задаче работы звучит фраза «определение механизма фотолиза», что больше похоже на цель.
- (2) На стр. 12 говорится, что обработка сточных вод ультрафиолетом имеет большое количество преимуществ, среди которых есть пункт «Не оказывает влияния на состав воды». Однако этот пункт не укладывается в контекст параграфа «1.1. Водоочистка с применением комплексов железа», так как автор предлагает использовать карбоксилатные комплексы железа с фотооблучением для очистки сточных вод. В этом случае состав воды будет меняться, что заложено в цели работы. Помимо этого, сточные воды могут содержать большое количество разнообразных веществ как органических, так и неорганических. Облучение светом такой многокомпонентной смеси даже без добавок комплексов железа может влиять на ее состав.
- (3) На стр. 40 говорится: «Полученное значение константы стабильности  $pK_{25} = 1.55$  близко к литературному значению 1.64 [51]». При этом по реакции, к которой относится величина  $K_{25}$  образуется не только комплекс железа (III) с гликолевой кислотой, но и два протона. Поэтому называть  $K_{25}$  константой стабильности или, что правильнее, устойчивости, не корректно. Это константа равновесия конкретной реакции.
- (4) На стр. 41-43 сравниваются данные лазерного импульсного фотолиза цитратных комплексов  $[FeCit]$  и  $[Fe(OH)Cit]^-$ . Говорится, что для комплекса  $[Fe(OH)Cit]^-$  были получены данные, сходные с данными для  $[FeCit]$ : наблюдаемый максимум поглощения находился в районе 550 нм и характерное время жизни около 60 мкс. При этом визуально графики с данными фотолиза для двух комплексов существенно отличаются (рис. 8 и 9). Так для  $[FeCit]$  появляется долгоживущее поглощение в области 330 нм

и 600 нм (рис. 8). В то же время для  $[\text{Fe}(\text{OH})\text{Cit}]^-$  наблюдается долгоживущее поглощение в области 390 нм, а в длинноволновой части спектра оно незначительно, либо отсутствует, судя по рисунку 9.

- (5) На стр. 49 есть предложение «Квантовый выход фотолиза ( $\phi_{\text{st}}$ ) комплекса  $[\text{FeCit}]$  при нормальном содержании кислорода в растворе составляет  $0.31 \pm 0.03 \dots$ ». Не понятно, что такое  $\phi_{\text{st}}$ . Выше представлена формула (38) для  $\phi_{\text{tot}}$ , это одна и та же величина?
- (6) В названиях таблиц 4 и 5, а также в некоторых местах в тексте раздела 3.1 написано «квантовый выход комплексов...», что не корректно. Квантовый выход – это характеристика реакции или совокупности реакций, если величина эффективная. Правильнее было бы писать «квантовый выход фотолиза комплексов» или «квантовый выход фотодеградации комплексов».
- (7) На стр. 62 говорится «...основным путем исчезновения  $\text{MV}(\cdot\text{OH})^{2+}$  в водных растворах является диспропорционирование с константой скорости  $2k_{\text{dis}} = (1,3 \pm 0,2) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Однако из-за очень низкой концентрации аддукта  $\text{MV}(\cdot\text{OH})^{2+}$  мы можем успешно использовать реакцию первого порядка (53) для описания исчезновения этой частицы в нашем временном окне (Рис. 26)». Перевести реакцию в псевдопервый порядок можно, увеличивая концентрацию одного из реагентов (тогда его концентрация "уходит" в псевдо-константу). При низкой концентрации аддукта реакция все равно второго порядка.
- (8) На стр. 76 говорится, что при увеличении концентрации оксалатных ионов в четыре раза (с  $1.2 \times 10^{-4}$  до  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ), степень деградации ароматики (TAR) изменяется с 80 до 98%. «Подобный эффект неоднократно обсуждался в литературе [6, 136, 203] и был связан с повышением стабильности исходных комплексов и относительно меньшим расходом оксалата при УФ облучении [6]». Константа устойчивости комплекса не может измениться при увеличении концентрации одного из компонентов в

растворе. Вероятно, диссертант в данном случае имел ввиду степень комплексообразования.

Соискатель имеет 11 научных работ (из них 6 по теме диссертации), опубликованных в отечественных и международных рецензируемых научных изданиях, входящих в список ВАК. Шестнадцать работ по теме диссертации опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

*Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:*

1. **Tyutereva Y.E.**, Grivin V.P., Xu J., Wu F., Plyusnin V.F. and Pozdnyakov I.P. Iron(III) hydroxocomplex - methyl viologen dication system as a prospective tool for determination of hydroxyl radical reaction rate constants with environmental pollutants // Environ. Sci. Poll. Res. – 2021. – V. 28. – P. 67891–67897.
2. **Tyutereva Yu.E.**, Novikov M.V., Snytnikova O.A., Pozdnyakov I.P. How to measure quantum yield of hydroxyl radical during photolysis of natural Fe(III) carboxylates? // Chemosphere. – 2022. – V. 298. – P. 134237.
3. **Tyutereva Yu.E.**, Sherin P.S., Polyakova E.V., Koscheeva O.S., Grivin V.P., Plyusnin V.F., Shuvaeva O.V., Pozdnyakov I.P. Photodegradation of para-arsanilic acid mediated by photolysis of iron(III) oxalate complexes // Chemosphere. – 2020. – V. 261. – P. 127770.
4. **Tyutereva Yu.E.**, Sherin P.S., Polyakova E.V., Grivin V.P., Plyusnin V.F., Shuvaeva O.V., Xu J., Wu F. and Pozdnyakov I.P. Synergetic effect of potassium persulfate on photodegradation of para-arsanilic acid in Fe(III) oxalate system // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2021. – V. 420. – P. 113507.
5. Pozdnyakov I.P., **Tyutereva Y.E.**, Mikheilis A.V., Grivin V.P., Plyusnin V.F. Primary photoprocesses for Fe(III) complexes with citric and glycolic acids in aqueous solutions // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2023. – V. 434. – P. 114274.

6. **Tyutereva Y.E.**, Belikov Yu.A., Snytnikova O.A. and Pozdnyakov I.P. Effect of Fe(III) complexes with citric and ethylenediaminedisuccinic acids on the photodegradation and mineralization of the herbicide triclopyr in aqueous solution // High Energy Chemistry. – 2023. – V. 57(3). – P. S483–S487.

На автореферат диссертации поступило 5 отзывов. Все отзывы положительные, из них три содержат замечания и вопросы. Отзывы поступили от:

- кандидата химических наук **Пронкина Павла Геннадьевича**, старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (ИБХФ РАН);
- кандидата химических наук **Гапановича Михаила Вячеславовича**, старшего научного сотрудника, руководителя группы полупроводниковых и композиционных материалов Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН (ФИЦ ПХФ и МХ);
- кандидата химических наук **Каюмова Руслана Рифатовича**, старшего научного сотрудника лаборатории супериоников ФИЦ ПХФ и МХ;
- кандидата химических наук **Виноградовой Катерины Александровны**, старшего научного сотрудника лаборатории химии комплексных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН);
- доктора химических наук **Мирочника Анатолия Григорьевича**, заведующего лабораторией светотрансформирующих материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Из отзывов на автореферат два не содержат замечаний (**Пронкин П.Г.**, **Мирочник А.Г.**). В остальных имеются следующие вопросы и замечания: (1) в

автореферате не указана длительность лазерного импульса, тип лазера; не везде указана интенсивность света и тип источника; вопрос о том, учитывал ли автор поглощение УФ-излучения растворителем (*Гапанович М.В.*); (2) о наличии некоторого количества опечаток (*Каюмов Р.Р.*); (3) вопрос по выбору цитратных и гликолатных комплексов железа для исследования, а также проводился ли фотолиз используемых гербицидов и/или выполнялись ли эксперименты по деградации пара-арсаниловой кислоты с другими карбоксилатными комплексами железа; вопрос по поводу отсутствия зависимости квантового выхода генерации  $\cdot\text{OH}$  радикалов от концентрации железа(III) и от pH среды, про диапазоны pH, в которых исследовалась генерация  $\cdot\text{OH}$  радикалов, и устойчивость  $[\text{Fe}(\text{Ox})_3]^{3-}$  в сильноокислых средах, например при pH от 0 до 2 (*Виноградова К.А.*).

В **положительных отзывах** оппонентов имеются следующие замечания и вопросы:

***Соколова И.В.:***

- Не очень удачное выражение при обсуждении результатов (стр. 59) "Аналогичное явление наблюдалось в нашей предыдущей работе [209]". Ведь эта работа входит в список публикаций автора по теме диссертации: ссылка [3] в автореферате, (стр. 23).
- В таблице 8 (стр. 60) приведены данные для 7 изученных пестицидов, а на рис. 22 (стр. 57) мы видим структурные формулы всего для 5 соединений. Надо как-то догадываться о структурах АМТ и MSM, хотя для АМТ на стр. 65 обсуждается способность соединения к протонированию.
- В работе достаточно много различных сокращений и обозначений, поэтому был бы полезен список основных сокращений.
- На рис. 22 (стр. 57) все выбранные гербициды содержат хлор, почему выбраны именно такие соединения?

- На стр. 51 подписи к таблицам 4 и 5 "Квантовый выход комплексов..."  
Возможно лучше написать "Квантовый выход фотолиза комплексов..."?

**Куренкова А.Ю.:**

- Можно ли сделать предположение о природе процессов, приводящих к различным значениям  $k_{OH}^X$ , полученных в данной работе для пестицидов (табл. 8)? Так, например, данные значения для некоторых соединений различаются на порядок.
- Было бы полезно провести сравнение полученного значения квантового выхода генерации  $\cdot OH$  радикала при фотолизе карбоксилатных комплексов железа, полученного в данной работе (0.25), с альтернативными системами, представленными в литературе.
- Указано, что концентрация всех гербицидов, за исключением атразина, составляла 100 мкМ. Насколько данное значение приближено к практическому применению процессов деградации гербицидов?
- Подпись к рис. 18 и некоторым другим: «Прямая линия - это наилучшее линейное соответствие экспериментальных данных». На основании каких параметров данная аппроксимация выбрана наилучшей? Какова ошибка определения интегральной интенсивности (рис. 18) и может ли её учет повлиять на параметры аппроксимации?
- В диссертации встречается использование терминов, которые сложно отнести к научным: «хорошее соответствие», «соединение исчезает», «лучшая стабильность», «улучшение скорости».
- Несмотря на общий высокий уровень оформления работы, в тексте диссертации встречается небольшое количество опечаток: «основными проблемой» (стр. 4); «осаждению железа» (стр.17) – вероятно, автор имел в виду гидроксокомплексы железа; «этого частицы» (стр. 20).



Во всех отзывах отдельно отмечается, что указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Тютеревой Ю.Е. **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК предъявляет к кандидатским диссертациям, а её автор – Тютерева Ю.Е. – заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

*Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается* компетентностью оппонентов и сотрудников ведущей организации в области фотохимии и фотокатализа, что подтверждается наличием у них научных работ по данным темам, в том числе соответствующих тематике диссертационного исследования соискателя и опубликованных в ведущих российских и международных журналах и изданиях.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

- *предложены* простые, быстрые и эффективные подходы для определения констант скоростей реакций  $\cdot\text{OH}$  радикала методом лазерного импульсного фотолиза и нахождения квантовых выходов генерации гидроксильного радикала при возбуждении карбоксилатных комплексов железа.

- *показано*, что первичным интермедиатом в фотохимии цитратных и гликолатных комплексов железа является долгоживущий радикальный комплекс Fe(II), *определены* первичный и стационарный квантовые выходы фотолиза данных комплексов, *показана* зависимость последнего от концентрации растворенного кислорода и исходного соединения;

- *определены* реакционная способность гидроксильных и сульфатных радикалов по отношению к пара-арсаниловой кислоте и свойства образующихся вторичных органических интермедиатов;

- *показано*, что фотолиз цитратных комплексов железа при pH 5 в сочетании с персульфатом калия приводит к эффективной минерализации

гербицида триклопир, при этом *продемонстрирована* необычная активация персульфата продуктами прямого фотолиза этого соединения.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что** в результате проделанной работы на примере ранее неизученных цитратных и гликолатных комплексов было продемонстрирована универсальность механизма фотолиза карбоксилатных комплексов железа, связанная с образованием долгоживущих радикальных комплексов. Кроме того, предложены эффективные и надежные методики определения квантовых выходов гидроксильных радикалов и констант скоростей их реакций с органическими загрязнителями, которые могут быть использованы исследователями-экологами для поиска зависимостей «строение-эффективность» в определении фотохимической активности координационных соединений железа и целевых загрязнителей.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в предложении** простых и эффективных методов для определения эффективности генерации и реакционной способности  $\bullet\text{OH}$  радикала с целевыми соединениями при фотолизе карбоксилатных комплексов железа, значимым практическим результатом диссертационной работы также является обнаружение возможности активации персульфата калия продуктами прямого фотолиза органических загрязнителей. Полученный массив данных может найти своё применение в экологической фотохимии и для разработки фотохимических подходов в водоочистке.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:** Достоверность полученных результатов и выводов обеспечивается использованием современных высокочувствительных приборов и апробированных методов исследования, хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных, критическим анализом полученных результатов и их качественным и количественным согласием с известными литературными данными. Результаты работы прошли экспертизу перед опубликованием в научных журналах и неоднократно обсуждались на отечественных и

международных конференциях с известными специалистами, работающими в области фотохимии и фотокатализа.

**Личный вклад соискателя состоит в** поиске, анализе и обобщении литературных данных по теме исследования. Планирование, постановка экспериментов по стационарному и лазерному импульсному фотолизу, постановка научных задач, решаемых в данной диссертационной работе, разработка плана исследований, анализ, обработка и интерпретация полученных результатов исследований, формулировка выводов выполнены соискателем или при его непосредственном участии. Подготовка тезисов, докладов и статей проводилась автором совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Диссертация выполнена на высоком научном уровне и представляет собой законченное исследование с актуальными задачами и содержательными, фундаментальными и практически важными результатами. Материалы диссертации соответствуют п.1 («механизмы химического превращения, экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений») и п.6 («Строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций») паспорта специальности 1.3.17 «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» для физико-математической отрасли науки. Соискатель Тютерева Ю. Е. успешно ответила на все задаваемые ей вопросы присутствующими на заседании, а также на замечания, приведенные в отзыве ведущей организации и отзывах на автореферат. Соискатель дал четкие аргументированные ответы по научным вопросам и согласился со всеми техническими замечаниями и пожеланиями.

На заседании *3 июля 2024 г.* диссертационный совет постановил: за решение научной задачи по исследованию генерации активных окислительных  $\cdot\text{OH}$  и  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  радикалов при фотолизе карбоксилатных комплексов железа в сочетании с персульфат-ионом и их применения для фотодегградации модельных экотоксикантов присудить ***Тютеревой Юлии Евгеньевне*** учёную степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 11 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании и голосовании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени - 16, против присуждения учёной степени - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель диссертационного совета,

д-р хим. наук, доцент



Онищук Андрей Александрович

Ученый секретарь диссертационного совета,

канд. хим. наук



Поздняков Иван Павлович

03.07.2024 г.