

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор РХТУ им. Д. И. Менделеева,

доктор химических наук

А. П. Мажуга



*Мажуга*

*Октябрь 20 20* г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация на тему: «Устойчивость ионных жидкостей под воздействием химических и физических агентов» по научной специальности 02.00.04 – «Физическая химия» выполнена на кафедре ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития» Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева.

В процессе подготовки диссертации Кривобородов Ефрем Георгиевич, 17 декабря 1992 года рождения, обучался в аспирантуре Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева с 01 сентября 2016 года по 31 августа 2020 года.

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов (вкладыш диплома об окончании аспирантуры) выдано Российским химико-технологическим университетом им. Д.И. Менделеева в 2020 году.

Научный руководитель - член-корреспондент РАН, доктор химических наук по специальности 02.00.01, профессор Директор института химии и проблем устойчивого развития Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева Тарасова Наталия Павловна.

По результатам рассмотрения диссертации на тему «Устойчивость ионных жидкостей под воздействием химических и физических агентов» принято следующее заключение.

Актуальность темы диссертационной работы заключается в необходимости определения возможности ионных жидкостей вступать во взаимодействие с простыми веществами и их устойчивости под воздействием различных видов электромагнитных излучений в целях идентификации направлений их практического применения. В настоящее время использование ионных жидкостей признается альтернативой использованию традиционных растворителей. Основываясь на современных литературных данных, можно говорить о большом количестве исследований, направленных на изучения аспектов практического применения ионных жидкостей в различных качествах. Ионные жидкости могут быть использованы для создания каталитических систем, они могут выступать в качестве теплоносителей, электролитов в химических источниках тока, применяться для очистки нефтепродуктов. Большинство ионных жидкостей не разрушаются водой при промывке продукта, что обеспечивает возможность их повторного применения. Также предполагается, что с помощью ионных жидкостей можно придать синтезируемому продукту необходимые технологические свойства. Тем не менее, информация о химических и физико-химических свойствах многих ионных жидкостей отсутствует, что делает актуальными исследования, направленные на изучение реакционной способности этих веществ.

Научная новизна заключается в следующем:

Проведено сравнение устойчивости фосфониевых и имидазолиевых ионных жидкостей под воздействием СВЧ-излучения. Установлено, что фосфониевые и имидазолиевые ионные жидкости обладают высокой степенью устойчивости при воздействии на них СВЧ-излучения.

Проведено сравнение устойчивости фосфониевых и имидазолиевых ионных жидкостей под воздействием гамма-излучения. Установлено, что фосфониевые ионные жидкости более устойчивы при воздействии на них гамма-излучения по сравнению с имидазолиевыми ионными жидкостями.

С помощью квантово-химических расчетов установлена возможность диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей вступать во взаимодействие с элементарной серой.

Впервые проведено исследование химического взаимодействия диметилфосфата 3-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой.

Установлено, что продуктами реакции диметилфосфата 3-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой являются (фосфоноокси)олигосульфанид 3-*n*-бутилметилфосфония и (фосфоноокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия, соответственно.

Установлено, что взаимодействие 3-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой протекает по механизму нуклеофильной атаки атомом кислорода диметилфосфатсодержащего аниона ионной жидкости по циклу серы.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

Установлено, что диалкилфосфатсодержащие ионные жидкости способны выступать в качестве нуклеофильных агентов в реакциях с неорганическими циклическими соединениями.

Разработана схема синтеза (фосфоноокси)олигосульфанида 3-*n*-бутилметилфосфония и (фосфоноокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия без образования побочных продуктов и с использованием безопасных реагентов, характеризующаяся высокой энергоэффективностью.

Установлено на примере полимеризации формальдегида, что (фосфоноокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия может выступать в качестве инициатора полимеризации электронодефицитных мономеров.

Работа характеризуется логичностью построения, аргументированностью основных научных положений и выводов, а также четкостью изложения.

Основные положения диссертации получили полное отражение в 22 работах, опубликованных в научных журналах и в сборниках трудов конференций, в том числе в 5 статьях в журналах Pure and Applied Chemistry,

Доклады Академии Наук. Химия, науки о материалах, Известия РАН. Серия химическая, включенных в перечень ВАК РФ.

Результаты работы доложены и представлены на 15 международных и всероссийских научных конференциях, среди которых XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (г. Екатеринбург, 26-30 сентября 2016), 7<sup>th</sup> IUPAC International Conference on Green Chemistry (Moscow, 2-5 Oct. 2017), 46<sup>th</sup> World Chemistry Congress IUPAC 2017 (Sao Paolo, 9-14 Jul. 2017), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018» (г. Москва, 10-11 апреля 2018), 8<sup>th</sup> IUPAC International Conference on Green Chemistry (Bangkok, 9-14 Sep. 2018), X Научно-практическая конференция «Образование и наука для устойчивого развития» (г. Москва, 31 октября - 2 ноября 2018), 5<sup>th</sup> EuChems Inorganic Chemistry Conference (EICC-5) (Moscow, 24-28 Jun. 2019), XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, 9-13 сентября 2019), The 47<sup>th</sup> IUPAC World Chemistry Congress (Paris, 7-12 Jul. 2019). Global Virtual Conference on Polymers in Biomaterials (Singapore, 10 Aug. 2020) и др.

Публикации по теме диссертации:

1. Тарасова Н.П., Занин А.А., Соболев П.С., **Кривобородов Е.Г.** Воздействие СВЧ-излучения на растворы элементной серы в присутствии ионных жидкостей. Доклады Академии наук, издательство Наука (М.), 2017, том 473, № 5, с. 561-563.
2. Тарасова Н.П., Межуев Я.О., Занин А.А., **Кривобородов Е.Г.** О взаимодействии ионных жидкостей с серой. Доклады Академии наук, издательство Наука (М.), 2019, том 484, № 2, с. 167-171.
3. **Кривобородов Е.Г.**, Занин А.А., Новикова Е.П., Межуев Я.О. Окисление диэтилдисульфида кислородом воздуха в присутствии диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия. Известия Академии наук. Серия химическая, издательство Наука (М.), 2020, № 5, с. 986-989.
4. Tarasova Natalia, **Krivoborodov Efrem**, Egorova Anna, Zanin Alexey, Glukhov Lev, Toropygin Ilya, Mezhuev Yaroslav. Reaction of 1,3-dimethylimidazolium dimethylphosphate with elemental sulfur. Pure and Applied

Chemistry. International Union of Pure and Applied Chemistry (United States), 2020, Vol. 92, I. 8, p. 1297-1304.

5. Tarasova Natalia, **Krivoborodov Efrem**, Zanin Alexey, Mezhuev Yaroslav. Ionic liquids: green solvents and reactive compounds? Reaction of tri-*n*-butylmethylphosphonium dimethylphosphate with elemental sulfur. International Union of Pure and Applied Chemistry (United States), ahead of print, 2020. DOI: 10.1515/pac-2019-0804.

6. **Кривобородов Е.Г.**, Нечаева В.М. Микроволновая трансформация элементной серы в присутствии ионных жидкостей // Сборник Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016» / Под ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. М: МАКС Пресс, тезисы, 2016

7. **Кривобородов Е.Г.**, Нечаева В.М., Занин А.А. Идентификация продуктов микроволновой трансформации элементной серы методом ЯМР-спектроскопии // Сборник материалов конференции «Образование и наука для устойчивого развития: научно-практическая конференция и школа молодых ученых и студентов». М: РХТУ им. Д. И. Менделеева, тезисы, 19-21 апреля 2016, с. 18-21

8. Занин А.А., **Кривобородов Е.Г.**, Нечаева В.М. Идентификация продуктов микроволновой трансформации элементной серы методом ЯМР-спектроскопии // Сборник тезисов докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург, том 5, тезисы, 2016, с. 192-192

9. **Кривобородов Е.Г.**, Нечаева В.М. Устойчивость ионных жидкостей под воздействием микроволнового излучения в растворах с элементной серой // Сборник Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017» / Под ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. М: МАКС Пресс, тезисы, 2017

10. Занин А.А., **Кривобородов Е.Г.**, Нечаева В.М. Исследование устойчивости ионных жидкостей в присутствии элементной серы под воздействием микроволнового излучения // Сборник «Образование и наука для устойчивого развития. IX Международная научно-практическая

- конференция и школа молодых учёных и студентов»: Материалы конференции. М: РХТУ им. Д. И. Менделеева, том 1, тезисы, 2017, с. 10-13
11. Tarasova Natalia P., Zanin Alexey A., Sobolev Pavel S., **Krivoborodov Efrem G.** Elemental Sulfur and Ionic Liquids Under Different Types of Radiation // Сборник 46-th IUPAC World Chemistry Congress. IUPAC São Paulo, Brazil, тезисы, 2017, с. 668-668
12. Тарасова Н.П., Занин А.А., **Кривобородов Е.Г.**, Шеленкова Е.П. Очистка нефти и нефтепродуктов от серы с использованием ионных жидкостей // Сборник «Образование и наука для устойчивого развития. X научно-практическая конференция. Материалы конференции. Часть I. Проблемы окружающей среды и зеленая химия для устойчивого развития». Москва, тезисы, 2018, с. 17-21
13. **Кривобородов Е.Г.**, Нечаева В.М. Исследование химической устойчивости ионных жидкостей с помощью метода O-17 ЯМР-спектроскопии // Сборник Материалы IX научной конференции молодых ученых "Инновации в химии: достижения и перспективы - 2018". М: Издательство «Перо», тезисы, 2018, с. 643-643
14. Zanin A.A., **Krivoborodov E.G.**, Nechaeva V.M. Chemical Stability of Ionic Liquids Under Certain Conditions // Сборник VII Международная конференция ИЮПАК по зеленой химии. Материалы конференции. М: РХТУ им. Д. И. Менделеева, тезисы, 2018, с. 47-48
15. **Кривобородов Е.Г.**, Шеленкова Е.П. Реакционная способность ионных жидкостей по отношению к элементной сере // Сборник Материалы XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019», секция "Химия", М: Издательство «Перо», тезисы, 2019, с. 460-460
16. Немеш И.И., **Кривобородов Е.Г.** Исследование взаимодействия ионных жидкостей с комплексами переходных металлов // Сборник «XI Научно-практическая конференция «Образование и наука для устойчивого развития». Материалы конференции, серия Образование и наука для устойчивого развития. М: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2019, с. 19-23.

17. Джамолидинова Н.Ш., **Кривобородов Е.Г.** Исследование взаимодействия диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементной серой методом ЯМР-спектроскопии // Сборник «XI научно-практическая конференция Образование и наука для устойчивого развития». Материалы конференции, серия Образование и наука для устойчивого развития. М: РХТУ им. Д. И. Менделеева, тезисы, 2019, с. 15-19
18. Шеленкова Е.П., **Кривобородов Е.Г.** Использование диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия в качестве демеркаптанизирующего агента // Сборник XI научно-практическая конференция «Образование и наука для устойчивого развития». Материалы конференции, серия Образование и наука для устойчивого развития. М: РХТУ им. Д. И. Менделеева, тезисы, 2019, с. 30-34
19. Шеленкова Е.П., **Кривобородов Е.Г.** Зеленая химия для устойчивого развития: ионные жидкости // Сборник материалов 12-ой международной молодежной школы-конференции «Меридиан» Глобальные процессы и их региональные аспекты. М: ИГ РАН, тезисы, 2019, с. 138-142
20. **Кривобородов Е.Г.**, Тарасова Н.П., Межуев Я.О., Занин А.А., Шеленкова Е.П. The reaction dimethylphosphate 1,3-dimethylimidazolium with sulfur // Сборник 5<sup>th</sup> EuChems Inorganic Chemistry Conference. Book of abstracts, тезисы, 2019, с. 159-160
21. **Krivoborodov E.G.**, Tarasova N.P., Zanin A.A., Mezhuev Y.O. Low-temperature oligomerization S<sub>8</sub> in the medium of dimethylphosphate-containing ionic liquids // Сборник XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Book 2a. Chemistry and technology of materials: Abstracts, место издания Saint Petersburg, том 2, тезисы, 2019, с. 252-252
22. Tarasova Natalia, **Krivoborodov Efrem**, Zanin Alexey, Mezhuev Yaroslav. New Initiating System for the Polymerization of Formaldehyde Based on Ionic Liquid and Elemental Sulfur // Сборник Global Virtual Conference on Polymers in Biomaterials. Yuktan Technologies Pte Ltd 1 Raffles Place, #44-01A, One Raffles Place, Singapore 048616, тезисы, 2020, с. 7-8

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных

работников 02.00.04 – физическая химия в части П. 1. Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ. П. 5. Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений. П. 10. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции.

Диссертация Кривобородова Ефрема Георгиевича является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и методическом уровне с применением современных методов исследования. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты принадлежат Кривобородову Ефрему Георгиевичу; они оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

С учетом научной зрелости автора, актуальности, научной новизны и практической значимости работы, а также ее соответствия требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева», предъявляемым к подобным работам, диссертация на тему: «Устойчивость ионных жидкостей под воздействием химических и физических агентов» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертация рассмотрена на расширенном совместном заседании кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития» и кафедры физической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, состоявшемся 8 октября 2020 года, протокол № 3. В обсуждении приняли участие: проф. Тарасова Н.П., зав. кафедрой физической химии к.х.н. Райтман О.А., проф. Малков А.В., проф. Кузнецов В.А., доц. Гребенник А.В., доц. Додонова А.А., доц. Занин А.А., доц. Молчанова Я.П. Принимало участие в голосовании 14 человека. Результаты

голосования: «За» - 14 человек, «Против» - нет, «воздержались» - нет,  
протокол № 3 от 8 октября 2020 года.

Руководитель структурного  
подразделения  
заведующая кафедрой  
ЮНЕСКО «Зеленая химия для  
устойчивого развития»,  
чл.-корр. РАН, д.х.н., проф.



Н.П. Тарасова

Секретарь заседания  
доцент кафедры  
ЮНЕСКО «Зеленая химия для  
устойчивого развития»,  
к.х.н.



А.А. Додонова