ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

РХТУ.02.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № <u>4/21</u> решение диссертационного совета от 08 июня 2021 г. протокол № 4

О присуждении ученой степени кандидата химических наук Кривобородову Ефрему Георгиевичу, представившему диссертационную работу на тему «Устойчивость ионных жидкостей под воздействием химических и физических агентов» по научной специальности 02.00.04 Физическая химия, принята к защите 27 апреля 2021 года, протокол № 3 диссертационным советом РХТУ.02.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 22 человека приказом ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 94 ОД от «23» декабря 2019 г.

Соискатель Кривобородов Ефрем Георгиевич 1992 года рождения. В 2016 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», диплом серия 107718 номер 0608902.

В 2020 году окончил аспирантуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», диплом серия 107718 номер 1137903.

Соискатель работает ассистентом в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Диссертация выполнена на кафедре ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель зав. кафедрой ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития» Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, доктор химических наук, профессор, член-корр. РАН Тарасова Наталия Павловна.

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор Кустов Леонид Модестович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, заведующий лабораторией разработки и исследований полифункциональных катализаторов №14;

доктор химических наук, Пономарев Александр Владимирович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, заведующий лабораторией электроннолучевой конверсии энергоносителей;

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 23 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе в 5 публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных (общим объемом 28 страниц).

В публикациях по теме диссертационной работы представлены исследования по изучению методом ЯМР-спектроскопии продуктов трансформации элементной серы в бензольных растворах в присутствии ионных жидкостей разных типов при воздействии микроволнового излучения. Получены данные о возможности потери некоторыми ионными жидкостями химической инертности и их химического взаимодействия с элементной серой.



Исследованы взаимодействия ионной жидкости диметилфосфата 3-*н*-бутилметилфосфония с элементной серой в среде бензола. На основании данных спектроскопии ЯМР ¹³С- и ЯМР ¹⁷О-спектроскопии установлено протекание химической реакции по диметилфосфат-аниону. На основании данных масс-спектрометрии высокого разрешения выдвинуто предположение о механизме реакции и о составе и строении продукта реакции. Исследованы взаимодействия ионной жидкости диметилфосфата 1,3-диметлимидазолия с элементной серой. Методами МАLDI и масс-спектроскопии установлено, что реакция элементарной серы и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия сопровождается открытием серного кольца и протекает по механизму нуклеофильной атаки атомом кислорода диметилфосфат-аниона цикла серы. Расчеты методом Кона-Шэма на уровнях теории B3LYP/STO-3G, B3LYP/6-31G* и B3LYP/6-311G** подтверждают возможность протекания реакции.

Наиболее значимые работы 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. 2017. Т. 473. № 5. С. 561-563. (Web of Science, Scopus).
- 2. Тарасова Н.П., Межуев Я. О., Занин А.А., Кривобородов Е.Г. О взаимодействии ионных жидкостей с серой // Доклады Академии наук. 2019. Т. 484. № 2. С. 167-171. (Web of Science, Scopus).
- 3. Tarasova N.P., Krivoborodov E.G., Egorova A.N., Zanin A.A., Glukhov L.M., Toropygin I.Y., Mezhuev Y.O. Reaction of 1,3-dimethylimidazolium dimethylphosphate with elemental sulfur // Pure and Applied Chemistry. 2020. Vol. 92. I. 8. P. 1297-1304. (Web of Science, Scopus).
- 4. Tarasova N.P., Krivoborodov E.G., Zanin A.A., Mezhuev Y.O. Ionic liquids: green solvents and reactive compounds? Reaction of tri-n butylmethylphosphonium dimethylphosphate with elemental sulfur // Pure and Applied Chemistry. 2021. Vol. 93. I. 1. P. 29-37. (Web of Science, Scopus).

Опубликовано 18 научных работ на российских и международных конференциях.

Все работы опубликованы в соавторстве. Личный вклад автора составляет от 50 до 80%, заключается в непосредственном участии в планировании работ, проведении экспериментов, анализе и обсуждении полученных результатов, написании работ.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. **Официального оппонента, д.х.н., проф. Кустова Леонида Модестовича**, Заведующий лабораторией разработки и исследований полифункциональных катализаторов №14 ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук.

В отзыве отражены актуальность темы, научная новизна, практическая значимость работы, достоверность полученных данных, общий обзор работы. <u>Отзыв положительный.</u> Имеются следующие замечания:

- 1. В нескольких главах диссертационной работы приводится большое количество графического материала, выводы из которого целесообразно было бы свести в таблицы, а графический материал вынести в приложения.
- 2. В целях установления степени устойчивости ионных жидкостей под воздействием СВЧ-излучения, исследуемые ИЖ (1 мл) добавляли в 5 мл бензола, после чего запаивали виалу, и подвергали образец СВЧ-излучению (2,45 ГГц) с помощью микроволнового реактора с заданными температурой (433 К, в автореферате 473 К, стр. 7, и 433 К стр. 8, 11) и давлением (4 бар). Для чего это нужно было делать в бензоле, а не с чистой ионной жидкостью? Тем более, что устойчивость ионных жидкостей под воздействием у-излучения определяли с использованием чистой ионной жидкости.
- 3. Имеются также мелкие недостатки: схемы реакций, приведенные в работе, выполнены в разном масштабе, бис(трифторметил-сульфонил)имид назван бис(трифлуорметил-сульфонил)имидом (также в автореферате, с. 7), ссылка 98 идет впереди ссылок 94-97, ссылки 125, 126 идут впереди ссылки 124.

Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не умаляют общего положительного впечатления от рассматриваемой диссертационной работы, как о

законченной работе, выполненной на современном научно-техническом уровне.

В заключении указано, что диссертационная работа Кривобородова Ефрема Георгиевича на тему: «Устойчивость ионных жидкостей под воздействием химических и физических агентов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является законченной квалификационной работой, по содержанию, форме и актуальности поставленных и решенных задач, совокупности новых научных результатов, в достаточной степени аргументированных, отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, выдвинутым в положении «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — Физическая химия.

2. **Официального оппонента, д.х.н. Пономарева Александра Владимировича**, заведующего лабораторией электронно-лучевой конверсии энергоносителей ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

В отзыве отражены актуальность темы, научная новизна, практическая значимость работы, достоверность полученных данных, общий обзор работы. <u>Отзыв положительный.</u> Имеются следующие замечания:

- 1. В разделе 1.1.4. «Физико-химическая устойчивость ионных жидкостей» следовало бы привести сведения о потенциалах ионизации и возбуждения обсуждаемых ионов и молекул, а также представить их масс-спектры, наблюдающиеся при ионизации электронным ударом. Такие сведения напрямую касаются устойчивости ИЖ и пошли бы на пользу последующему обсуждению в Разделах 4.1 и 4.2.
- 2. В разделе 2.2.2. «Подготовка образцов для проведения экспериментов по изучению радиационной стойкости ИЖ под действием γ-облучения» следовало бы привести значение мощности дозы (или времени облучения) и сведения об остаточном содержании кислорода в ампулах. Кроме того, было бы целесообразно указать промежуток времени между концом облучения и началом физико-химического анализа.
- 3. Обсуждение результатов в разделах 4.1 и 4.2 было бы весомее при наличии литературных данных о реакциях сольватированного электрона и легких радикалов (H, CH₃ и др.) с функциональными группами, входящими в рассматриваемые ИЖ. Это помогло бы вычленить вклад обратимых реакций, переноса энергии и заряда, а также эффекта клетки в наблюдаемое явление защиты ИЖ от деградации.
- 4. Литературный обзор основан практически только на зарубежных источниках (за исключение нескольких отечественных публикаций). Вместе с тем химия ионных жидкостей в России тоже развивается, что следовало бы отразить в списке цитируемой литературы. В частности, радиолитические превращения ИЖ исследуются в ИСПН РАН, МГУ, ИФХЭ РАН. Опубликованные российский данные были бы весомым дополнением к результатам работы.
- 5. Есть «технические» замечания, например, рис. 2, 3, 11, 12, 45-49, 53 и 55 следовало бы сделать цветными и более контрастными. Таблицу 3 следовало бы связать с окружающим текстом. Схемы 3 и 4 неправомерно называть механизмом. Все таблицы и рисунки следовало бы внятно отделять от текста. Рис. 15-32, 39 и 40 следовало бы приводить в одинаковом масштабе и/или попарно (облученный + необлученный). Что такое «интенсивность» на спектрах? На графиках было бы целесообразным показать экспериментальные отклонения. В таблице 9 следовало бы пояснить, что означают «+» и «-». Встречаются неаккуратные выражения, типа «подала патенты» (стр. 15), в «УФ-вид. спектре» (стр. 31), «несколько разветвленных и разветвленных форм», «кольцевой полимеризации», «полимеризуется в полимерную серу» (стр. 40) и т.п.

Указанные замечания не в коей мере не умоляют и не ставят под сомнение новизну и значимость полученных в диссертации данных об ассортименте продуктов, их свойствах и путях превращения. Напротив, изложенные замечания подчеркивают дополнительные потенциальные возможности использованной методологии в выявлении новых эффектов.

4/

законченной работе, выполненной на современном научно-техническом уровне.

В заключении указано, что диссертационная работа Кривобородова Ефрема Георгиевича на тему: «Устойчивость ионных жидкостей под воздействием химических и физических агентов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является законченной квалификационной работой, по содержанию, форме и актуальности поставленных и решенных задач, совокупности новых научных результатов, в достаточной степени аргументированных, отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, выдвинутым в положении «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — физическая химия.

2. **Официального оппонента, д.х.н. Пономарева Александра Владимировича,** заведующего лабораторией электронно-лучевой конверсии энергоносителей ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

В отзыве отражены актуальность темы, научная новизна, практическая значимость работы, достоверность полученных данных, общий обзор работы. <u>Отзыв положительный.</u> Имеются следующие замечания:

- 1. В разделе 1.1.4. «Физико-химическая устойчивость ионных жидкостей» следовало бы привести сведения о потенциалах ионизации и возбуждения обсуждаемых ионов и молекул, а также представить их масс-спектры, наблюдающиеся при ионизации электронным ударом. Такие сведения напрямую касаются устойчивости ИЖ и пошли бы на пользу последующему обсуждению в Разделах 4.1 и 4.2.
- 2. В разделе 2.2.2. «Подготовка образцов для проведения экспериментов по изучению радиационной стойкости ИЖ под действием γ-облучения» следовало бы привести значение мощности дозы (или времени облучения) и сведения об остаточном содержании кислорода в ампулах. Кроме того, было бы целесообразно указать промежуток времени между концом облучения и началом физико-химического анализа.
- 3. Обсуждение результатов в разделах 4.1 и 4.2 было бы весомее при наличии литературных данных о реакциях сольватированного электрона и легких радикалов (H, CH₃ и др.) с функциональными группами, входящими в рассматриваемые ИЖ. Это помогло бы вычленить вклад обратимых реакций, переноса энергии и заряда, а также эффекта клетки в наблюдаемое явление защиты ИЖ от деградации.
- 4. Литературный обзор основан практически только на зарубежных источниках (за исключение нескольких отечественных публикаций). Вместе с тем химия ионных жидкостей в России тоже развивается, что следовало бы отразить в списке цитируемой литературы. В частности, радиолитические превращения ИЖ исследуются в ИСПН РАН, МГУ, ИФХЭ РАН. Опубликованные российский данные были бы весомым дополнением к результатам работы.
- 5. Есть «технические» замечания, например, рис. 2, 3, 11, 12, 45-49, 53 и 55 следовало бы сделать цветными и более контрастными. Таблицу 3 следовало бы связать с окружающим текстом. Схемы 3 и 4 неправомерно называть механизмом. Все таблицы и рисунки следовало бы внятно отделять от текста. Рис. 15-32, 39 и 40 следовало бы приводить в одинаковом масштабе и/или попарно (облученный + необлученный). Что такое «интенсивность» на спектрах? На графиках было бы целесообразным показать экспериментальные отклонения. В таблице 9 следовало бы пояснить, что означают «+» и «-». Встречаются неаккуратные выражения, типа «подала патенты» (стр. 15), в «УФ-вид. спектре» (стр. 31), «несколько разветвленных и разветвленных форм», «кольцевой полимеризации», «полимеризуется в полимерную серу» (стр. 40) и т.п.

Указанные замечания не в коей мере не умоляют и не ставят под сомнение новизну и значимость полученных в диссертации данных об ассортименте продуктов, их свойствах и путях превращения. Напротив, изложенные замечания подчеркивают дополнительные потенциальные возможности использованной методологии в выявлении новых эффектов.

В заключении указано, что диссертационная работа Кривобородова Ефрема Георгиевича на тему: «Устойчивость ионных жидкостей под воздействием химических и физических агентов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, по своей актуальности, обоснованности положений и выводов, их достоверности, научной новизне, научно-практической значимости и уровню апробации соответствует требованиям положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Кривобородов Ефрем Георгиевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — Физическая химия.

3. **Ведущей организации**, Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».

<u>Отзыв положительный</u>, в отзыве отражены актуальность темы, научная новизна, практическая значимость работы, достоверность полученных данных, общий обзор работы.

По диссертационной работе и автореферату имеются следующие замечания:

- 1. В литературном обзоре пропущена статья The chemical stability of phosphonium-based ionic liquids under gamma irradiation (*RSC Adv.* 2015, **5**, 28570).
- 2. В третьей главе не пояснено, как подготавливались образцы для съемки, не даны описания используемых спектрометров, характеристики процедуры регистрации спектров. При обсуждении проведенных автором экспериментов по воздействию гамма-излучения на ИЖ ошибочно утверждается, что в литературе было описано влияние гамма-квантов только на имидазолиевые ИЖ (см. вышеупомянутую статью по фосфониевым ИЖ в RSC Adv. 2015, 5, 28570). Было бы желательно провести сравнение полученных автором результатов с данными литературных экспериментов. Не вполне корректным является и утверждение автора о том, что продукты трансформации ИЖ под воздействием гамма-излучения не поглощают в ИК области. Очевидно, ИК поглощение исследуемых образцов (вероятно, тонких пленок) недостаточно интенсивно, чтобы позволить обнаружение небольших количеств продуктов трансформации, которые обнаруживаются в диссертации по более чувствительным спектрам электронного поглощения.
- 3. В главе четыре проведено довольно неудачное описание попытки квантовохимического прогнозирования возможности химического взаимодействия диметилфосфатаниона с молекулой S_8 . Автор демонстрирует структуры соответствующих супермолекул, энергии которых существенно ниже энергии продуктов реакции, однако утверждает, что такие структуры являются переходными на пути к этим продуктам. Такое утверждение, основанное только на наличии мнимых частот в теоретическом колебательном спектре супермолекулы, представляется необоснованным. Скорее всего, мнимые частоты указывают на недостаточную точность оптимизации. Вынести более строгие суждения не позволяет крайне скудное описание результатов расчетов в диссертации.

В заключении указано, что диссертационная работа Кривобородова Ефрема Георгиевича на тему: «Устойчивость ионных жидкостей под воздействием химических и физических агентов» является научно-квалификационной работой, полностью удовлетворяющей требованиям пунктов 9-11, 13, 14 Положения «О присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, а автор работы заслуживает присвоения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — физическая химия.

4. Д.х.н., доцента, ведущего научного сотрудника кафедры физической химии химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова **Локтевой Екатерины Сергеевны**.

В отзыве на автореферат отмечены перспективность выбранного направления исследований, практическая и научная важность работы. Отзыв положительный.

По работе отмечен ряд замечаний:

1. В автореферате не обоснован выбор условий (температура и давление), в

которых проводили СВЧ облучение, и использованной интенсивности СВЧ- облучения. В методике эксперимента (с. 7) указана температура СВЧ обработки 473 K, в таблице 1-433 K. В результате остается неясным, какая же именно температура использована в эксперименте.

- 2. Рис. 3 и 4 вполне можно было бы объединить на одном рисунке, который позволил бы провести сравнение спектров для разных ионных жидкостей более наглядно.
- 3. На с. 14 непонятна фраза «по механизму нуклеофильной атаки атома кислорода диметилфосфат аниона цикла S_8 ». Из текста автореферата неясно, на каком основании сделан вывод о нуклеофильном механизме образования комплекса серы с диметилфосфатом три- μ -бутилметилфосфония.
- 4. Выводы 1, 3, 4 и 6 скорее являются результатами работы. Лучше было бы назвать соответствующую часть не «Выводы», а «Результаты и выводы».

В заключении отзыва отмечено, что диссертационная работа является законченной квалификационной работой, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — Физическая химия.

5. К.х.н., главного эксперта ООО «СИБУР» Тимашевой Натальи Александровны.

В отзыве на автореферат отмечается актуальность темы, практическая значимость, научная новизна и достоверность экспериментального материала. Отзыв положительный.

По автореферату имеется ряд замечаний:

- 1. В автореферате приводятся значения установленных температуры и давления при использовании микроволнового реактора Initiator+, однако, по какой причине выбраны именно данные параметры в автореферате не сообщается.
- 2. В описании эксперимента по исследованию поведения ионных жидкостей под воздействием у-излучения отсутствует информацию о поглощенной дозе.
- 3. Нет выводов практической значимости исследований об устойчивости ионных жидкостей при воздействии СВЧ и у-излучений. Почему именно этим физическим воздействиям подвергались объекты исследования?

Указанные замечания не ухудшают общего хорошего впечатления о проведенной Е.Г. Кривобородовым работе, её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — Физическая химия.

6. К.т.н., заведующего лабораторией химии технеция ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук **Германа Константина** Эдуардовича.

<u>Отзыв положительный.</u> В отзыве отмечена актуальность, несомненная научная новизна полученных результатов, достоверность научных положений, выносимых на защиту, подтвержденная комплексным использованием современных методов физико-химического анализа.

По автореферату сделаны следующие замечания и рекомендации:

- 1. В части работы, посвященной изучению устойчивости ионных жидкостей под воздействием гамма-излучения, автором выдвинута гипотеза о трансформации имидазолиевого катиона ионной жидкости путём трансфера алкильных групп с сохранением противоионной части, основанная на полученных УФ-спектрах и данных, имеющихся в открытых источниках. Для подтверждения данной гипотезы в работе не хватает УФ-спектра, зарегистрированного для концентрированного раствора имидазолиевой структуры с бутильной группой во втором положении имидазолиевого кольца. Получение такого соединения химическим путем и привидение, зарегистрированного для него, УФ-спектра было бы прекрасным дополнением к работе.
- 2. В той же части работы автором говорится об изменении цвета исследуемых образцов после облучения гамма-квантами. Для наглядности в этом разделе работы неплохо бы установить зависимость светопоглощения от поглощенной дозы.

В заключении отмечено, что диссертация Кривобородова Ефрема Георгиевича по всем параметрам полностью соответствует требованиям положения «О порядке присуждения

0

ученых степеней», утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842, а её автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — Физическая химия.

- 7. К.т.н., старшего научного сотрудника отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов ФГАОУ ВО Национального Исследовательского Томского Политехнического университета Осиповой Нины Александровны.
- В отзыве на автореферат отмечены достоверность и важность полученных результатов. Отзыв положительный.

В заключении отзыва сообщается, что диссертационная работа Ефрема Георгиевича Кривобородова на тему: «Устойчивость ионных жидкостей под воздействием химических и физических агентов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 физическая химия соответствует требованиям положения «О порядке присуждения ученых степеней», а её автор заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

8. Д.б.н., зав. лабораторией биоэлектрохимии ФГБНУ «Научноисследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича» Шумянцевой Виктории Васильевны.

В отзыве на автореферат отмечена грамотность работы, большое количество данных физико-химических анализов, подтверждающее логичность выводов. Отзыв положительный.

По содержанию автореферата высказаны следующие замечания и пожелания:

- 1. В автореферате встречается перечисление методов анализа, с помощью которых удалось выявить строение продуктов исследуемых реакций, приведены места проведения данных анализов, но ничего не сообщается о технических характеристиках оборудования и условиях проведения анализов.
- 2. Анализ некоторых приводимых в работе ЯМР-спектров затруднен вследствие их невысокого качества (например, ПМР-спектры на стр. 9, значения химсдвига довольно сложно разобрать на самой картинке).
- 3. В заключительной части работы, посвященной полимеризации формальдегида, в автореферате ничего не упоминается о данных MALDI-TOF, хотя результаты этого анализа описаны в тексте диссертационной работы и имеют большую важность для понимания результатов всего исследования.

Приведенные замечания носят исключительно рекомендационный характер и ни в коей степени не снижают общего положительного впечатления о работе, она соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Кривобородов Ефрем Георгиевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — Физическая химия.

9. К.х.н., старшего научного сотрудника ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук **Красовского Владимира Георгиевича**.

В отзыве на автореферат особенно подчеркивается актуальность темы исследования. Отзыв положительный.

Имеются Замечания и рекомендации по автореферату диссертационной работы:

- 1. В работе присутствуют некоторые погрешности в использовании номенклатуры ИЮПАК. Например, название «диметилфосфат З-н-бутилметилфосфония» следует исправить на «диметилфосфат три(н-бутил)метилфосфония», поскольку количество заместителей не обозначают цифрами.
- 2. На странице 14 автореферата приводится доказательство того, что в реакции диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с серой катион ионной жидкости участия не принимает, так как регистрация двумерного ЯМР ¹Н-¹⁵N спектра (ссылка на рис. 7) продукта реакции, сигналы которого были детектированы инверсным способом (по протонам), показала отсутствие изменений в характере спин-спинового взаимодействия протонов с атомами азота катиона 1,3-диметилимидазолия. Однако, в автореферате приведен только ЯМР ¹Н-¹⁵N спектр продукта взаимодействия диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с



серой, а спектр исходной ИЖ не приводится, что не позволяет читателю провести сравнение аналитических данных самостоятельно.

3. Схема 4 выполнена не лучшим образом, качество материала в данном случае оставляет желать лучшего, а подписи на схеме явно не совпадают по масштабу с текстом.

Выбор официальных оппонентов обосновывается компетентностью, достижениями в научных исследованиях с близкой тематикой, наличием у оппонентов публикаций в рецензируемых журналах и высоким профессиональным уровнем.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

установлено, что фосфониевые и имидазолиевые ионные жидкости обладают высокой степенью устойчивости при воздействии на них СВЧ (2,45 ГГц) и γ –излучения (Co-60, 550 кГр);

впервые проведено исследование взаимодействия диметилфосфата 3-н-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементной серой. Доказано, что диметилфосфатсодержащие ионные жидкости не являются химически инертными по отношению к элементной сере. Установлены продукты взаимодействия двух диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей с элементной серой. Предложена принципиальная схема, описывающая механизм взаимодействия диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей с серой.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

с помощью квантово-химических расчетов установлена возможность взаимодействия диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей с элементной серой, подтвержденная экспериментальными данными;

выдвинуто предположение о том, что взаимодействие 3-*н*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементной серой протекает по механизму нуклеофильной атаки атомом кислорода диметилфосфатсодержащего аниона ионной жидкости по циклу серы; продуктами взаимодействий являются, соответственно, (фосфоноокси)олигосульфанид 3-*н*-бутилметилфосфония и (фосфоноокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия;

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс базовых экспериментальных методов исследования состава и строения продуктов реакции, в том числе анализ и сопоставление полос поглощения в УФ, ИК-спектрах исследуемых систем, анализ изменений в характере химических сдвигов по данным ЯМР-спектроскопии, анализ кривых потери массы и выделения/поглощения теплоты по данным ДСК/ТГА, определения молекулярной массы продуктов с помощью анализа данных масс-спектрометрии высокого разрешения, MALDI-TOF.

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

на примере элементной серы установлено, что диалкилфосфатсодержащие ионные жидкости способны выступать в качестве нуклеофильных агентов в реакциях с неорганическими циклическими соединениями.

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

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

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ достоверность полученных результатов обеспечивалась



применением современных методов анализа (электронная и инфракрасная спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах ¹H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁷O, ¹⁹F, ³¹P, двумерная корреляционная спектроскопия ядерного магнитного резонанса, дериватография, массспектрометрия высокого разрешения, масс-спектрометрия MALDI), реализованных с использованием современного сертифицированного оборудования, и воспроизводимостью полученных экспериментальных данных;

выдвинутые предположения основаны на известных и опубликованных данных и согласуется с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации в области исследований химических свойств ионных жидкостей, а также их поведения под воздействием СВЧ и у-излучения;

использованы актуальные литературные источники, содержащие данные по физикохимическим свойствам ионных жидкостей, в частности по характеристики поведения ионных жидкостей под влиянием излучения различных энергий и при их взаимодействиях с другими классами химических веществ;

установлено, что полученные экспериментальные данные не противоречат ранее опубликованным данным, а дополняют существующие по данной тематике сведения, представленные в независимых источниках;

использованы современные методики сбора и обработки исходных данных, определения состава и строения полученных продуктов.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных; планировании, подготовке и проведении экспериментальных исследований; анализе и интерпретации полученных результатов, написании статей, тезисов к конференциям и диссертации. Ряд сложных физико-химических анализов (MALDI, MC-BP, ¹⁵N и ¹⁷O ЯМР, HSQC, HMBC, ДСК/ТГА) проводился специалистами ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева, Института проблем химической физики, Института органической химии им. Н.Д. Зелинского, Института биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН, Института биомедицинской химии имени В.М. Ореховича, АО «Композит», автор лично присутствовал при проведении большинства этих анализов и участвовал в обсуждении их результатов.

По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности научных работников 02.00.04 — Физическая химия в части пунктов: 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» и п.10 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции».

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой решена актуальная задача исследования устойчивости ионных жидкостей под воздействием внешних электромагнитных полей на примере СВЧ и у-излучения, реакционной способности диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей, на примере диметилфосфатов 3-и-бутилметилфосфония и 1,3-диметилимидазолия, по отношению к простым веществам на примере элементной серы.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева 14 ноября 2019 г. №82 ОД.

На заседание диссертационного совета РХТУ.02.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева 08 июня 2021 года принято решение о присуждении ученой степени кандидата химических наук Кривобородову Ефрему Георгиевичу.

Присутствовало на заседании 16 членов диссертационного совета, в том числе в режиме видеоконференции 4,

0

в том числе докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации 6.

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали.

Результаты тайного голосования:

«за» - 12,

«против» - нет,

«воздержались» - нет.

Проголосовали членов диссертационного совета, присутствовавшие на заседании в режиме видеоконференции

«3a» - 4,

«против» - нет,

«воздержались» - нет.

Итоги голосования:

«за» - 16,

«против» - нет,

«воздержались» - нет.

Председатель заседания диссертационного совета

1/20 81

д.х.н., проф. Назаров В.В.

Ученый секретарь

диссертационного совета

Дата «08» июня 2021

ula_

к.х.н., доц. Мурашова Н.М.