

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертацию Карпуничкиной Ирины Алексеевны «Электропроводность растворов некоторых ионных жидкостей в диметилформамиде и диметилсульфоксиде», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.4 – физическая химия

В настоящее время одним из перспективных, но недостаточно изученных классов соединений являются органические ионные жидкости (ИЖ), обладающие рядом таких уникальных физико-химических свойств, как низкая летучесть, способность растворять многие соединения, высокая полярность, термостабильность, электрохимическая устойчивость, электропроводность и др., обуславливающих возможность применения этих веществ в качестве новых малотоксичных растворителей в зеленой химии, агентов доставки лекарств в биомедицине, электролитов в химических источниках тока и т.п. Однако, для подбора оптимальных условий протекания различных химических и технологических процессов необходимо знание закономерностей и взаимосвязей параметров реальных систем с рабочими характеристиками разрабатываемых устройств. С точки зрения экологии к растворителям в настоящее время предъявляются повышенные требования, в связи с чем проведенные в диссертационной работе Карпуничкиной И.А. исследования растворов ионных жидкостей в диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО) обладают высокой **актуальностью** и **практической значимостью**.

Научная новизна работы Карпуничкиной И.А. заключается в том, что впервые в широком интервале температур и концентраций получены значения удельной и молярной электропроводностей растворов различных ионных жидкостей в ДМФА и ДМСО, рассчитаны энергии активации электропроводности и термодинамические параметры ассоциации ИЖ, а

также установлены корреляции между электропроводностью исследованных растворов и диэлектрическими характеристиками растворителей.

В ходе выполнения исследований И.А. Карпуничкина провела огромное количество измерений и получила значительное число новых экспериментальных данных. Достоверность результатов исследований, приведенных в диссертации, подтверждается их сопоставлением с данными литературных источников по теме работы, применением современных инструментальных методов исследования и соответствием между результатами, полученными разными методами.

Результаты работы И.А. Карпуничкиной прошли *апробацию* на российских и международных конференциях и симпозиумах. По материалам диссертации опубликовано значительное количество работ, включая ряд статей в журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ и библиографические базы данных Web of Science и Scopus.

Диссертация изложена на 146 страницах, включая приложения. Она состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы. В работе содержится 35 таблиц и 43 рисунка. Автор исследования ссылается на 183 источника цитируемой литературы.

Первая глава посвящена обзору современных представлений о теории растворов электролитов и исследований систем на основе ионных жидкостей. Рассмотрены свойства и основные характеристики ИЖ, а также области их применения и перспективы практического использования.

Вторая глава диссертационной работы представляет собой экспериментальную часть, в которой подробно описаны объекты исследования и их характеристики, используемое в работе оборудование, а также приведены методики измерений и расчетов. В данной главе автор публикует сводные таблицы результатов измерений и расчетов. Особое внимание в данном разделе уделяется определению погрешностей измерений и точности расчетов, что подтверждает достоверность полученных результатов.

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов. Рассмотрены зависимости электропроводности растворов ИЖ от температуры и концентрации, выявлено уменьшение энергии активации электропроводности при повышении температуры, обнаружена взаимосвязь ЭП ионных жидкостей и диэлектрических констант растворителей. Предложены эмпирические правила, позволяющие спрогнозировать величины удельной электропроводности ряда органических ИЖ в диметилформамиде и диметилсульфоксиде.

В качестве наиболее значимых результатов представленной автором диссертационной работы можно выделить следующие положения:

- Впервые измерены и рассчитаны термодинамические и кинетические характеристики разбавленных и концентрированных растворов некоторых ионных жидкостей на основе имидазолия, пиридиния, а также фосфониевых производных в ДМФА и в ДМСО.
- Показано, что при повышении температуры удельная электропроводность прямо пропорциональна предельной высокочастотной ЭП полярного растворителя. Предложено уравнение, позволяющее оценивать величину удельной ЭП ионных жидкостей в ДМФА и ДМСО.
- Рассчитаны сольватные числа ионов в разбавленных и концентрированных растворах изучаемых ионных жидкостей в диметилформамиде и диметилсульфоксиде. Вычислено расстояние между ионами в растворе при концентрациях, отвечающих максимуму удельной ЭП. Показано, что с ростом концентрации происходит уменьшение сольватных чисел ионов.

В целом, диссертация Карпуничкиной И.А. лишена существенных недостатков, однако по тексту имеется несколько *вопросов и замечаний*:

1. В диссертационной работе отсутствует обоснование выбора изучаемых ионных жидкостей. Очевидно, что представленные вещества являются коммерчески доступными, однако, нет данных о технико-

экономической целесообразности использования именно этих ИЖ для разработки новых электрохимических систем.

2. В разделе 2.1 описан процесс сушки ионных жидкостей и контроля содержания воды в растворителях, в то же время не понятно, как осуществлялся контроль содержания воды в самих ИЖ.

3. В разделе 2.3.1 описана конструкция кондуктометрической ячейки, в которой температура контролируется только во внешнем контуре, в то время как описание контроля температуры самих растворов ИЖ, находящихся внутри ячейки, отсутствует. Кроме того, в тексте этого раздела присутствуют ссылки на рисунок 2.3, который на самом деле является рисунком 2.7.

4. В тексте работы следовало бы объяснить отсутствие данных об энтальпии ассоциации для ИЖ-1 и ИЖ-2 в диметилформамиде (см. табл 3.1). Также следует отметить отсутствие данных по энергии Гиббса и энтропии ассоциации ИЖ-3 в ДМСО в таблице 2.16.

5. Расчетам энергии активации электропроводности растворов ионных жидкостей посвящен целый раздел в главе 3, однако, следовало бы более подробно остановиться на физическом смысле этого параметра и практическом аспекте необходимости его исследования.

6. В тексте диссертации встречаются грамматические ошибки, опечатки, некоторые неточности. Например, в главе 3 пропущены рисунки 3.2 и 3.3, а рисунок 3.5 идет перед рисунком 3.4.

Отмеченные замечания носят частный характер, не влияют на общее положительное впечатление от работы диссертанта, не отражаются на ее общей высокой оценке. По актуальности поставленных задач, новизне и достоверности полученных результатов, полноте сформулированных выводов диссертационная работа Карпуничкиной И.А. удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в п.2 «Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-

технологический университет имени Д.И. Менделеева», (утверждено Приказом ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 1523ст от 17.09.2021), а ее автор, Карпуничкина Ирина Алексеевна, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук,

заведующий кафедрой физической химии

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический

университет имени Д.И. Менделеева»

О.А. Райтман

Райтман Олег Аркадьевич, кандидат химических наук по специальностям 02.00.04 «Физическая химия», 02.00.02 «Аналитическая химия»

125047, Москва, Миусская пл., 9, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Телефон: 8(499)973-39-37, 8(916)312-69-62

Адрес электронной почты: raitman.o.a@muctr.ru

«05» февраля 2024 г.

Подпись Райтмана О.А. заверяю

Проректор по учебной работе



Короколов Я.А.