

## ОТЗЫВ

Официального оппонента доктора химических наук Л.М. Кустова на диссертационную работу **Кривобородова Ефрема Георгиевича** на тему **«Устойчивость ионных жидкостей под воздействием химических и физических агентов»**

на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 (физическая химия)

### Актуальность темы научно-квалификационной работы

Ионные жидкости являются перспективными объектами научных исследований и химической технологии. Они очень удобны в использовании для проведения в них различных химико-технологических процессов, поскольку остаются жидкими в широком интервале температур, не летучи, не воспламеняются, термически очень устойчивы и менее токсичны по сравнению с другими органическими растворителями. Ионные жидкости могут быть использованы для создания каталитических систем, они могут выступать в качестве теплоносителей, электролитов в химических источниках тока, применяться для очистки нефтепродуктов. Химические свойства ионных жидкостей можно изменять в широких пределах путем выбора и комбинации катионов и анионов.

Исследования физико-химических свойств ионных жидкостей довольно масштабны. Известны исследования каталитической активности, электропроводности, термодинамических характеристик некоторых ионных жидкостей и их смесей в различных органических средах.

Физико-химические свойства ионных жидкостей делают их чрезвычайно перспективным объектом исследования в области создания новых эффективных теплоносителей, что обуславливает актуальность фундаментальных исследований, направленных на изучение устойчивости и выявление особенностей поведения ионных жидкостей под воздействием электромагнитных излучений различных энергий.

Ионные жидкости принято относить к безопасным и инертным реагентам,

однако, информация о химических свойствах многих ионных жидкостей отсутствует, поэтому актуальным фундаментальным направлением является исследование устойчивости и закономерностей поведения ионных жидкостей в различных реакционных средах, в том числе в СВЧ-полях и в условиях гамма-облучения, а также в растворах простых веществ, что является одной из основных целей данной диссертационной работы.

**Целью диссертационной работы** является исследование устойчивости ионных жидкостей под действием СВЧ и гамма-излучения и выявление закономерностей процесса взаимодействия ионных жидкостей (на примере диметилфосфата 3-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия) с элементной серой.

### **Научная новизна исследования и полученных результатов**

В работе проведено сравнение устойчивости фосфониевых и имидазолиевых ионных жидкостей под воздействием СВЧ и  $\gamma$ -излучения.

Установлено, что ионные жидкости устойчивы при воздействии на них СВЧ-излучения, фосфониевые ионные жидкости более устойчивы при воздействии на них  $\gamma$ -излучения по сравнению с имидазолиевыми ионными жидкостями.

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

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

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

Установлено, что взаимодействие 3-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементной серой протекает по механизму нуклеофильной

атаки атомом кислорода диметилфосфатсодержащего аниона ионной жидкости по циклу серы.

### **Практическая значимость работы**

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

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

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

### **Содержание диссертационной работы**

Во введении дается краткая оценка современного состояния исследований в области решаемой научной проблемы, обоснование необходимости проведения диссертационной работы. Обоснованы актуальность и новизна темы, ее практическая ценность, указаны области применения результатов работы, перечислены основные цели и задачи исследования.

В первой главе (обзор научной и патентной литературы) проведен анализ состояния решаемой проблемы на сегодняшний день, даны сведения о патентных исследованиях и выводы из них, рассмотрены методы решения аналогичных задач и их сравнительная оценка, указаны направления решения поставленной задачи.

Во второй главе (методическая часть) работы описываются методики проведения экспериментов, лабораторные установки, методики анализа веществ, свойства используемых в работе материалов и реактивов.

В третьей главе (экспериментальная часть) представлены результаты, полученные в данной работе, на конкретных примерах продемонстрированы способы их обработки, приводится интерпретация полученных данных.

В четвертой главе (обсуждение результатов) сделано обобщение и проведена оценка результатов исследований путем детального анализа полученных данных.

В заключительной части работы сформулированы основные выводы.

### **Степень обоснованности и достоверность научных положений и выводов**

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью, использованием современных химических и физико-химических методов анализа, а также публикациями в рецензируемых журналах и обсуждением на международных и российских научных конференциях.

### **Замечания и рекомендации по работе:**

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  $\gamma$ -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.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные положения диссертационной работы отражены в опубликованных работах. Непосредственно по теме диссертационной работы опубликованы 23 работы, в том числе 5 публикаций в изданиях, индексируемых в международных базах данных.

Автореферат диссертации достаточно полно отражает основное содержание диссертационной работы и достигнутые результаты.

Диссертационная работа Кривобородова Ефрема Георгиевича на тему «Устойчивость ионных жидкостей под воздействием химических и физических агентов» представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком научном уровне, в которой получены сведения о сравнении устойчивости фосфониевых и имидазолиевых ионных жидкостей под воздействием СВЧ и гамма-излучения, реакционной способности диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей по отношению к элементной сере, возможности создания методической основы синтеза модифицированных высокомолекулярных органических соединений, на примере формальдегида, на основе ионных жидкостей и элементной серы.

Научные положения и выводы, сформулированные автором, не вызывают сомнений. Результаты диссертационной работы оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью. Большая часть результатов отражена в публикациях и апробирована на профильных конференциях.

Диссертационная работа в полной мере соответствует паспорту специальности 02.00.04 физическая химия по следующим пунктам:

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. 11 - Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции.

Диссертационная работа Кривобородова Ефрема Георгиевича на тему: «Устойчивость ионных жидкостей под воздействием химических и физических

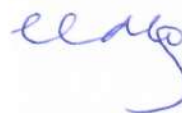
агентов» соответствует требованиям положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), предъявляемых к кандидатским диссертациям, а её автор Кривобородов Ефрем Георгиевич заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - Физическая химия.

Доктор химических наук, профессор,  
Заведующий лабораторией разработки и  
исследований полифункциональных  
катализаторов №14 ИОХ РАН



Л.М. Кустов

Подпись зав. Лаб., проф., д.х.н., Кустова Л.М. удостоверяю  
Ученый секретарь института, к.х.н.



И.К. Коршевец

«17» мая 2021 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии  
наук (ИОХ РАН).

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинский  
проспект, д. 47 Тел.: +7 499 137-29-44

Факс: +7 499 135-53-28

e-mail: secretary@ioc.ac.ru