

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук Пономарева Александра Владимировича
на диссертационную работу Кривобородова Ефрема Георгиевича
«Устойчивость ионных жидкостей под воздействием химических и физических агентов»,
представленную в Диссертационный совет РХТУ.02.01 Российского химико-
технологического университета имени Д.И. Менделеева на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия

Диссертационная работа Е.Г. Кривобородова посвящена химическим превращениям, индуцируемых в ионных жидкостях (ИЖ) под действием микроволнового и гамма-излучений, а также в присутствии элементарной серы. Работа **нацелена** на расширение сфер эффективного применения ИЖ и восполнение серьёзных пробелов, существующих в вопросах управления характеристиками композиционных жидкостей на основе ИЖ, роли слабых межмолекулярных взаимодействий, а также в вопросах строения, спектроскопических характеристик и закономерностей эволюции интермедиатов в ИЖ-содержащих системах.

Фундаментальные задачи, решаемые в работе, несомненно, актуальны для многих направлений физической химии, нанохимии, элементоорганического синтеза, радиохимии, астрохимии, химической физики, биофизики, химии высоких энергий и других областей науки, занимающихся поведением ионных жидкостей при различных физико-химических воздействиях и в многокомпонентных системах. В частности, анализ процессов, протекающих с раскрытием цикла S₈, представляет существенный фундаментальный и практический интерес, как для химии серы, так и для химии ИЖ. Работа напрямую связана с проблемой эволюции ионных форм вещества при умеренных температурах и высокоэнергетических воздействиях. Диссертационная работа Е.Г. Кривобородова является одной из успешных попыток детализировать тонкие взаимодействия в ИЖ. Несомненно, **избранная тема диссертации является актуальной**.

В работе используется информативный и сбалансированный комплекс методических подходов, основанный на сочетании современных физико-химических методов исследования (¹H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁷O, ³¹P ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия (MALDI, ESI), УФ, ИК-спектроскопия, ДСК/ТГА), методов СВЧ- и гамма-облучения, с выверенным квантово-химическим анализом. Такой методический арсенал является несомненным достоинством работы, позволившем автору впервые выявить и описать структуру ряда конечных продуктов, прежде всего, продуктов взаимодействия ИЖ с серой. Благодаря глубокому инструментальному и физико-математическому анализу, **полученные в работе данные характеризуются не только новизной, но и достоверностью**. Они, несомненно, важны как для химии ионных жидкостей, так и для сопряженных областей физической химии.

Диссертационная работа изложена на 109 страницах и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка литературы (126 наименований). Работа содержит 68 рисунков, 13 таблиц и 12 схем. Диссертация содержит 109 страниц, включая 80 графических иллюстраций, 13 таблиц, список литературы (126 наименований, из них 80%, опубликованные не ранее 2000 года и 42% - не ранее 2010 года). Основной текст разумно подразделяется на 4 тематических раздела с достаточным числом подразделов и выстроен в правильной логической последовательности. Во введении автор излагает актуальность темы и степень ее разработанности, описывает основные методологические положения, формулирует цель, задачи, научную новизну и значимость исследований.

В обзоре научной и патентной литературы (Раздел 1) приведены основополагающие сведения о свойствах и сферах применения ионных жидкостей, об устойчивости ряда ИЖ к СВЧ-нагреву и гамма-излучению (т.е. к микро-, нано и фемто-волновому воздействию), о структурных и химических особенностях серы. Проведенный анализ литературных источников весьма **полно** отражает уровень достижений в избранной тематической области, что позволяет четко обосновать направления диссертационной работы.

В методической части (Раздел 2) описаны условия подготовки образцов и проведения экспериментов, параметры источников СВЧ- и γ -излучения, методы инструментального анализа и квантово-химического моделирования. Материалы методического раздела свидетельствуют о **применении современных и информативных средств и методов**, что явилось предпосылкой для получения представительного объема надежных и достоверных результатов.

В экспериментальной части (Раздел 3) автор приводит результаты физико-химических измерений, оформленные в виде графиков и сводных таблиц, содержащих ключевые показатели наблюдаемых процессов и продуктов.

Обсуждение полученных результатов приводится в Разделе 4 в четырех тематических подразделах, посвященных устойчивости ИЖ к действию СВЧ- и γ -излучения, взаимодействию ИЖ с элементной серой и полимеризации формальдегида (фосфонокси)-олигосульфанидом. Представлена непротиворечивая интерпретация экспериментальных данных, подкрепленная результатами квантово-химических расчетов и литературными данными. Каждый из подразделов завершается адекватным анализом наблюдаемых физико-химических превращений ИЖ и кратким обобщением ключевых результатов. Автор выдвигает сбалансированные гипотезы и обосновывает заключительные выводы по диссертационной работе, приводимые в завершающем разделе.

Несомненно, наиболее весомые выводы и результаты диссертационной работы состоят в следующем:

1. В фосфониевых и имидазольных ионных жидкостях реализуется защитный механизм, препятствующий их деградации при микро-, нано- и фемто-волновом воздействии. Вместе с тем, радиационно-индуцируемые изменения оптических характеристик у имидазольных ионных жидкостей выше, чем у фосфониевых.

2. Реакционная способность диметилфосфат-содержащих ионных жидкостей по отношению к элементной сере, вытекающая из квантово-химических расчетов, подтверждается методами физико-химического анализа. В частности, взаимодействие сере с диметилфосфатами 3-*n*-бутилметилфосфония и 1,3-диметилимидазолия приводит к соответствующим (фосфонокси)олигосульфанидам. Этот процесс может использоваться для направленного «зеленого» синтеза (фосфонокси)олигосульфанидов и энергоэффективного проведения других процессов с участием неорганических циклических соединений.

3. Синтезируемый (фосфонокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия может служить мягким инициатором полимеризации электронодефицитных мономеров, например, формальдегида.

Представленные в диссертации **основные выводы и положения** согласуются с сутью поставленных задач, результатами анализа литературных данных, емким набором экспериментальных и расчетных данных и, несомненно, **являются обоснованными и взвешенными**.

Вместе с тем, по диссертационной работе есть ряд **замечаний**. По сравнению с полновесными разделами, касающимися реакций ИЖ с серой и формальдегидом, разделы, посвященные устойчивости ИЖ к СВЧ- и γ -облучению, выглядят не столь проработанными и, поэтому, побуждают к ряду замечаний:

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 результатов 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 использованной мощности дозы (или времени облучения) и сведения об остаточном содержании кислорода в ампулах. Кроме того, было бы целесообразным 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, входящих 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 за зарубежных источниках (за исключением нескольких отечественных публикаций). Вместе с тем, химия ионных жидкостей в России также развивается, что следовало бы отразить в списке цитируемой литературы. В частности, радиолитические превращения ИЖ исследуются в ИСПН РАН, МГУ, ИФХЭ РАН. Опубликованные российские данные были бы весомым дополнением к результатам зарубежных ученых.

5. Есть «технические» замечания. Например, рис. 2, 3, 11, 12, 45-49, 53 и 55 следовало бы сделать цветными или более контрастными. Таблицу 3 следовало бы связать с окружающим текстом. Схемы 3 и 4 неправомерно называть механизмом. Все таблицы и подписи к рисункам следовало бы более 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 показывать экспериментальные отклонения. В таблице 9 следовало бы пояснить, что означают «+» и «-». Встречаются неаккуратные выражения, типа «подача 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 ни в коей мере не умаляют 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 целом, диссертационная работа Кривобородова Ефрема Георгиевича производит благоприятное впечатление. Она написана понятным научно-литературным языком, подробно проиллюстрирована, аргументирована и структурирована в соответствии с современными канонами. Основные результаты работы опубликованы в 5 статьях в зарубежных и отечественных журналах, рекомендованных ВАК (включены в базы Scopus и Web of Science), в 18 материалах научных конференций и должным образом отражены в автореферате. Содержание статей и тезисов согласуется с содержанием диссертации и автореферата.

Диссертационная работа Е.Г. Кривобородова выполнена на высоком научном и методическом уровне, является завершённой научно-квалификационной работой, в

которой содержится **ясное и аргументированное решение комплексной фундаментальной задачи** по выяснению влияния избыточной энергии, кластеров серы и электрон-дефицитных мономеров на химические превращения в фосфониевых и имидазолиевых ионных жидкостях, имеющей значение для физической химии, элементоорганического синтеза, химии высоких энергий и смежных научных областей.

Диссертация 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.

Считаю, что диссертационная работа Кривобородова Ефрема Георгиевича на тему «Устойчивость ионных жидкостей под воздействием химических и физических агентов» 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», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Кривобородов Ефрем Георгиевич, несомненно, **заслуживает присвоения ученой степени** кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Доктор химических наук,
заведующий лабораторией
ФГБУН Институт физической химии
и электрохимии имени А.Н. Фрумкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН)
Ленинский проспект 31, корп.4., Москва, 119071
Тел.: +7 495 3352008
E-mail: ponomarev@ipc.rssi.ru

Пономарев Александр Владимирович

Подпись главного научного сотрудника

ИФХЭ РАН, д.х.н. Пономарева

Александра Владимировича заверяю

Зам. директора ИФХЭ РАН, д.х.н.

