

УТВЕРЖДАЮ

И.о. директора Федерального

государственного бюджетного учреждения
науки «Федеральный исследовательский
центр «Казанский научный центр Российской
академии наук»

д.ф.м.н. профессор РАН



Калачев А.А.
«12» мая 2021 года

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

О диссертационной работе Кривобородова Ефрема Георгиевича
**«УСТОЙЧИВОСТЬ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ
ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ АГЕНТОВ»**
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Диссертационная работа Кривобородова Ефрема Георгиевича посвящена исследованию устойчивости ряда ионных жидкостей на основе солей 1,3-диалкилимидазолия и тетраалкилфосфония к воздействию СВЧ и гамма-излучения, а также особенностей их взаимодействия с элементной серой.

Актуальность темы диссертации.

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой легкоплавкие органические соли, нашедшие широкое применение в качестве растворителей, обладающих высокой растворяющей способностью, ионной проводимостью, термостабильностью, низкой летучестью и, в большинстве случаев, низкой горючестью. Следует отметить, что в последние несколько лет количество публикаций по ионным жидкостям стабильно держится на уровне около 10 тысяч в год, что говорит о неослабевающем внимании исследователей к ИЖ. Несмотря на повышенный интерес к этим объектам, литературные данные, касающиеся их стабильности при гамма-облучении, и, особенно, взаимодействия с элементной серой, весьма ограничены, что делает проведенное исследование **актуальным.**

Научная новизна работы.

Впервые показано, что фосфониевые ИЖ более стабильны к гамма-излучению, чем имидазольные ИЖ.

Впервые проведено исследование взаимодействия ИЖ с элементной серой, установлены его продукты и показано, что оно протекает по механизму нуклеофильной атаки атомом кислорода диметилфосфат-аниона по циклу S₈.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Автором показана способность диалкилфосфат-анионов в составе ИЖ проявлять свойства нуклеофильных агентов в реакциях с неорганическими циклическими молекулами. Разработана экономичная и экологичная схема синтеза (фосфонокси)олигосульфанидов тетраалкилфосфония и 1,3-диметилимидазолия и показана способность последнего выступать в качестве инициатора полимеризации электронодефицитных мономеров при полимеризации формальдегида.

Степень достоверности результатов.

Достоверность полученных в работе научных результатов подтверждается их воспроизводимостью, непротиворечивостью данных, полученных разными физическими и химическими методами и сходимостью с имеющимися в литературе данными.

Структура диссертационной работы.

Квалификационная работа изложена на 109 страницах, содержит 13 таблиц, 12 схем и 68 рисунков и 126 библиографических ссылок. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы.

В первой главе дан детальный обзор литературы по физическим и химическим свойствам и применению фосфониевых и имидазолиевых ИЖ с различными анионными компонентами, включая диалкилфосфатсодержащие, а также описаны химические свойства элементной серы. Обзор написан качественно и ясно. В нем, в частности, подробно обсуждена устойчивость ИЖ под воздействием СВЧ- и гамма-излучения. Тем не менее, пропущена такая статья как *The chemical stability of phosphonium-based ionic liquids under gamma irradiation (RSC Adv. 2015, 5, 28570)*.

Вторая глава посвящена описанию методики приготовления исследуемых систем, подготовки образцов для изучения радиационной стойкости ИЖ, применяемых методов анализа.

Некоторые детали методики экспериментов перенесены в третью главу, которая называется «Экспериментальная часть». Здесь приведены ИК спектры исследуемых ИЖ, снятые до и после воздействия СВЧ-излучения. При этом 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. В последнем разделе главы приводятся ЯМР спектры ^{19}F и ^{31}P исследуемых ИЖ до и после добавления элементной серы, сопоставление которых не выявило различий.

Более подробно результаты проведенных экспериментов обсуждаются в четвертой главе «Обсуждение результатов». Особенно детально описано исследование взаимодействия диметилфосфатов 3-н-бутилметилфосфония и 1,3-диметилимидазолия с элементной серой. Сопоставление данных ЯМР спектроскопии на разных ядрах с данными масс-спектрометрии и ТГА позволяет автору установить, что продуктами реакции диметилфосфат-анионов с элементной серой, протекающей по механизму нуклеофильной атаки атомом кислорода аниона по циклу S_8 , являются (фосфоноокси)олигосульфаниды 3-н-бутилметилфосфония и 1,3-диметилимидазолия, соответственно. В завершающей части главы автор показывает, что эти продукты могут успешно применяться для инициации полимеризации формальдегида. В качестве критического замечания укажем на довольно неудачное описание попытки квантово-

химического прогнозирования возможности химического взаимодействия диметилфосфат-аниона 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.

Перечисленные выше замечания и пожелания не снижают общей высокой оценки диссертационного исследования Кривобородова Е.Г. Его изложение выглядит логичным и представлено как законченное исследование.

Автореферат достаточно полно передает содержание диссертационной работы.

Полученные в работе результаты, расширяющие объем знаний в области химии и физико-химии ИЖ, могут быть рекомендованы к использованию в лабораториях МГУ, СПбГУ, Казанского (Приволжского) федерального университета, Казанского национального исследовательского технологического университета, ИОХ, ИНЭОС, ИОФХ им. А.Е.Арбузова и др.

Диссертация Кривобородова Ефрема Георгиевича 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.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании научного семинара лаборатории физико-химического анализа Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (протокол № 1 от 11.05.2021)

Отзыв составлен:

Ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химического анализа
Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН
д.х.н. (спец. 02.00.04 – Физическая химия),

проф.
11 мая 2021 г.



Кацюба Сергей Александрович

Почтовый адрес:

ФИЦ КазНЦ РАН

Институт органической и физической химии имени А.Е.Арбузова– обособленное
структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Российская Федерация, 420088, Казань, ул.
Академика Арбузова, 8.

Тел. раб. 8(843)273-93-65(приемная Института)

Факс: (8432)752253.

Электронная почта: arbuzov@iopc.ru, katsyuba@iopc.ru