

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Семавина Кирилла Денисовича на тему: «Термодинамические свойства и термическая устойчивость ионных жидкостей на основе 1-алкил-3-метилимидазолия», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия (химические науки).

Представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия (химические науки) диссертационная работа объемом в 174 страницы (с рисунками, таблицами, списком цитируемой литературы и приложением) состоит из введения, 3-х глав, и заключения.

Работа посвящена решению весьма важной проблемы – определению состава пара, термодинамических параметров испарения ионных жидкостей (ИЖ) на основе 1-алкил-3-метилимидазолия, их термической устойчивости, кинетических характеристик реакций термической диссоциации, а также термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) изученных ионных жидкостей в конденсированном состоянии.

Объектами исследования настоящей работы были ионные жидкости с катионом на основе имидазола: [EtMIm][Cl], [BuMIm][Cl], [EtMIm][Ms] и [BuMIm][Ms]. Методы исследования представляют собой целый комплекс современных масс-спектральных методов, которые применяются для определения состава пара, давления насыщенного пара ИЖ (ВТМС), анализа состава конденсированных фаз (МАЛДИ, ХИАД), а также экспериментальные калориметрические методы (ДСК, АК) для изучения термодинамических свойств изученных ионных жидкостей в конденсированном состоянии.

Актуальность исследования, не вызывающая сомнений, связана с тем, что ионные жидкости являются уникальными объектами для химических

исследований, использования их в катализе, органическом синтезе, включая биохимические процессы. Повышенное внимание к ИЖ обусловлено наличием у них таких специфических свойств как широкий интервал жидкого состояния и низкие температуры плавления, хорошая растворяющая способность по отношению к различным неорганическим, органическим и полимерным соединениям, каталитическая активность, низкая летучесть, негорючесть и нетоксичность. Для прогнозирования возможности применения ионных жидкостей в процессах, протекающих при повышенных температурах, необходимы надежные сведения об интервале их термостабильности и термодинамических параметрах испарения, таких как давление насыщенного пара и энтальпия испарения. Эта информация в литературе малочисленна, и порой является противоречивой. Решение практических задач, связанных с применением ионных жидкостей, требует знаний их термодинамических характеристик, таких как энтальпия, энтропия и энергия Гиббса. Наиболее информативными методами для получения подобной информации являются высокотемпературная масс-спектрометрия, представляющая собой сочетание классического метода Кнудсена с масс-спектральным анализом состава пара, а также экспериментальные калориметрические методы (ДСК, АК) для изучения термодинамических свойств ионных жидкостей в конденсированном состоянии.

Обобщая сделанное в рассматриваемой работе, следует отметить главные результаты, большая часть которых отличается несомненной **новизной** и, безусловно, будет интересна широкому кругу исследователей и практиков в области материаловедения. В работе:

1. Установлено, что изученные ИЖ при повышенных температурах подвергаются термолizu. Определены продукты термолiza и установлена последовательность химических превращений в зависимости от температуры.

2. Для всех изученных ИЖ определены давления насыщенного пара и энтальпии испарения.

3. Для двух ИЖ впервые определены кинетические характеристики реакций термоллиза с образованием легколетучих продуктов. Получены кинетические кривые, определены константы скорости реакций на участках с постоянной скоростью термоллиза. Произведен расчет констант скоростей реакций термоллиза. Впервые предложено использование потоков газообразных продуктов термоллиза ИЖ для расчёта скоростей реакций термического разложения.

4. Для трех ИЖ получены величины теплоемкости с прецизионной точностью в интервале температур 5 – 370 К, изучены фазовые переходы и определены значения термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) кристалла и жидкости.

Теоретическая и практическая значимость работы связана с получением комплекса термодинамических характеристик для изученных ИЖ, которые могут быть использованы для расчета химических и фазовых равновесий с их участием. Давления насыщенных паров, энтальпии испарения, интервалы термической стабильности, составы продуктов термоллиза могут быть полезны для прогнозирования поведения ИЖ в процессах при повышенных температурах. Показано, что методом ВТМС возможно определение термодинамических параметров испарения термически нестойких ИЖ.

Положения, выносимые на защиту, обоснованы, **научные выводы и рекомендации**, сформулированные в диссертации, сделаны в полном объеме, **их достоверность** не вызывает сомнений.

Представленная к защите работа не лишена недостатков. Замечания и вопросы по тексту диссертационной работы следующие:

1) Стр. 58. Автор пишет «Измерение ионных токов осуществляется с помощью подвижной заслонки». Известно, что подвижная заслонка

перекрывает молекулярный поток, эффундирующий из камеры Кнудсена, позволяя разделять «полезный» и фоновый сигналы. Измерение ионных толков производится с помощью коллектора ионов.

2) Каковы соотношения масс пустой эффузионной камеры и испарившегося образца? Возможны ли ошибки при определении массы испарившегося вещества, связанные с взвешиванием камеры до и после опыта? Возможно ли было испарить образец полностью?

3) К настоящему времени известно, что сечение ионизации многоатомной молекулы не подчиняется аддитивной схеме. Если состав пара сложный, то ошибки в определении сечений ионизации могут привести к некорректному определению количественного состава пара.

4) Стр. 60. Ошибочно написано, что разность теплосодержаний $H(T) - H(0)$ позволяет пересчитать энтальпию реакции к температуре 298 К. Следует писать $H(T) - H(298)$.

5) Автор для расчетов использует величину константы чувствительности прибора, утверждая, что она может меняться при проведении длительных экспериментов с ИЖ. Меняется ли величина константы чувствительности прибора при настройке ионного источника на легкие или тяжелые массы, зависит ли от степени подготовки прибора к работе (прогрев)?

6) Аббревиатуру ЭУ (электронный удар) согласно современной номенклатуре желательно заменить на ЭИ (электронная ионизация).

7) Стр. 92, табл. 8. В первой колонке температура дана с точностью до сотых Кельвина. За какой знак после запятой отвечает автор?

Сделанные замечания несколько не снижают положительное впечатление от работы. Обоснованность научных положений, выносимых на защиту, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, не вызывает сомнений.

Диссертационная работа полностью соответствует специальности 1.4.4. – физическая химия (химические науки), направлению исследований «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов».

Автореферат соответствует содержанию диссертации. Публикации автора по теме диссертационной работы правильно и с требуемой степенью полноты передают ее содержание. Результаты работы неоднократно докладывались на Всероссийских и Международных конференциях. Материал, представленный в диссертационной работе, может быть использован в учебных процессах при изложении соответствующих разделов лекционных курсов, касающихся неорганической, физической химии и материаловедения.

Диссертация Семавина Кирилла Денисовича на тему: «Термодинамические свойства и термическая устойчивость ионных жидкостей на основе 1-алкил-3-метилимидазолия», отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4. - физическая химия (химические науки), а также критериям, определенным п.п. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней, в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Семавин Кирилл Денисович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия (химические науки).

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник филиала
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Национального
исследовательского центра «Курчатовский
институт» - Петербургского института ядерной
физики им. Б.П. Константинова – Института
химии силикатов им. И.В. Гребенщикова

Лопатин Сергей Игоревич

Дата 18.01.2025г

Специальность, по которой официальным оппонентом
защита диссертация:

02.00.01 – Неорганическая химия

Адрес места работы:

199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2,
Филиал Национального исследовательского
центра «Курчатовский институт» -
Петербургского института ядерной физики им.
Б.П. Константинова – Института химии
силикатов им. И.В. Гребенщикова, лаборатория
кремнийсодержащих соединений и материалов
Тел.: 8(812)328-07-02; e-mail: ichs@pnpi.nrcki.ru

Подпись С.И. Лопатина удостоверяю:

и.о. директора филиала НИЦ
«Курчатовский институт» 

А.В. Здравков