

**ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Семавина Кирилла Денисовича
на тему: «Термодинамические свойства и термическая устойчивость
ионных жидкостей на основе 1-алкил-3-метилимидазолия»
по специальности 1.4.4 – физическая химия (химические науки)**

В настоящее время ионные жидкости оказываются всё более востребованными в самых разнообразных направлениях химической науки. Среди имеющихся приложений значимыми являются исследования процессов и реакций при повышенных температурах, в которых ионные жидкости могут принимать участие в качестве одного из исходных реагентов или же являться средой с определёнными заданными характеристиками. Очевидно, что в этом случае возникает дополнительный критерий отбора компонентов для реакционной системы, а именно: термическая устойчивость ионной жидкости. Кроме химических реакций термического разложения, немаловажное значение имеет процесс испарения. В диссертационной работе Семавина К.Д. объектами исследования являются ионные жидкости различной термической устойчивости, что предполагает определение термодинамических характеристик испарения в условиях протекания реакций термолиза. Выбор таких объектов однозначно свидетельствует об **актуальности** избранной темы, поскольку существенно расширяет методические подходы для определения физико-химических свойств ионных жидкостей, и тем самым увеличивает возможности прогнозирования наиболее оптимального состава реакционных систем.

Вполне **обоснованными** представляются **положения**, выносимые на защиту. Действительно, метод высокотемпературной масс-спектрометрии уже давно является одним из основных методов экспериментальной термодинамики для определения характеристик испарения. Отмечу, что использование именно этого метода наиболее очевидно для выбранных образцов ионных жидкостей, испарение которых сопровождается термолизом

с образованием газообразных продуктов. Весьма интересным является положение, раскрывающее влияние сторонних реакций, в том числе термоллиза, на испарение. Насколько известно оппоненту, конкуренция этих процессов ранее в литературе не описана. Возможность определения давлений продуктов термоллиза с выходом на кинетическое описание соответствующих реакций также является новым приложением метода высокотемпературной масс-спектрометрии, который, в основном, применяется для исследования химических равновесий. Прецизионное определение теплоёмкостей ионных жидкостей методом низкотемпературной адиабатической калориметрии представляет собой пример фундаментальных термодинамических исследований, результаты которых позволяют рассчитывать термодинамические функции.

Диссертационная работа Семавина К.Д. изложена на 174 страницах машинописного текста, включает 92 рисунка и 35 таблиц; список литературы содержит 141 ссылку на литературные источники. Можно отметить, достаточно широкий временной интервал цитируемых научных работ, причём исследования последних 10 лет составляют достаточно заметную часть списка литературы.

В Литературном обзоре представлен анализ работ, в которых исследовано испарение ионных жидкостей. На примерах экспериментальных исследований показано, что в пар переходят ионные пары. Отдельный раздел посвящён результатам, полученным с использованием разнообразных экспериментальных методов – термогравиметрия (ТГА), микровзвешивание продуктов испарения (QCM), высокотемпературная масс-спектрометрия. На основании этих данных автором выделены две проблемы, которые необходимо решать в ходе исследования. Первая заключается в отсутствии термодинамических функций для пересчёта полученных при температурах опыта энтальпий к референсной температуре 298 К. Ключевое значение для решения этой проблемы имеют исследования ионных жидкостей методом низкотемпературной адиабатической калориметрии. Вторая проблема –

отсутствие возможности контроля состава газовой фазы (пара) в большинстве используемых экспериментальных установок. Очевидное преимущество здесь имеют работы с использованием метода высокотемпературной масс-спектрометрии. Стоит, однако, отметить сравнительно небольшое количество таких исследований, а также определённые ограничения метода по измеряемым давлениям компонентов пара. Достаточно большой раздел посвящён результатам исследований термически неустойчивых ионных жидкостей методом ТГА. Автор достаточно подробно анализирует подходы, применяемые для кинетического описания разложения ионных жидкостей. Отмечается, что получаемые параметры (константы скорости, энергии активации) относятся к брутто-процессу разложения. К тому же, широко используемые в обработке данных модельные схемы разработаны для термолиза твёрдых тел.

В Экспериментальной части диссертации рассмотрены наиболее важные вопросы, касающиеся характеристики образцов ионных жидкостей, функционированию используемых экспериментальных установок (низкотемпературный адиабатический калориметр, сочетание «эффузионный метод Кнудсена – масс-спектрометр»), способов обработки результатов измерений и представления рекомендованных термодинамических данных. В отдельных разделах представлено описание аналитических масс-спектральных методов (МАЛДИ, ХИАД), а также установки, сочетающей методы ТГА и масс-спектрометрию.

Общие закономерности образования ионов при электронной ионизации ионных пар представлены в начале раздела Результаты и их обсуждение. Автором приведена обобщённая схема ионизации ионных пар, с учётом возможных маршрутов фрагментации. Далее, последовательно излагаются результаты исследования ионных жидкостей методами адиабатической калориметрии и высокотемпературной масс-спектрометрии. Температурные зависимости теплоёмкостей получены на оригинальной установке, состоящей из адиабатического калориметра и компьютерно-измерительной системы АК-

11 с персональным компьютером. Подробно описана процедура аппроксимации экспериментальных измерений. В итоге, были впервые получены данные по теплоёмкости для трёх ионных жидкостей. Существенно большее место в работе занимает описание экспериментов, выполненных методом высокотемпературной масс-спектрометрии. В опытах можно выделить подготовительный этап, в ходе которого выбираются оптимальные условия и способы измерений в последующих экспериментах (температурный интервал, возможность проведения изотермических испарений, длительность опыта, набор измеряемых ионных токов). В целом, полученные результаты представляются итогом логично связанных опытов, и включают не только данные высокотемпературной масс-спектрометрии, но и аналитических масс-спектральных методов. Отмечу, что контроль состава остатков испарения и конденсатов позволил не только обосновать близкую к 1 активность образцов при испарении, но и обнаружить интересные по составу новые ионные пары. Хотелось бы отметить, что работа включает разные по использованным методам результаты, которые, однако, связаны между собой необходимостью их учёта для определения рекомендованных величин. Таким образом, в работе получены **новые**, оригинальные результаты, **достоверность** которых подтверждается использованием современного оборудования, тщательной подготовкой и планированием всех экспериментов. Результаты работы опубликованы в 5 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – физическая химия. **Научные выводы и рекомендации**, сформулированные в диссертационной работе, представлены в полном объеме, их новизна и достоверность не вызывает сомнений.

Однако по содержанию и оформлению диссертации можно сделать некоторые замечания:

1. Диссертантом изучены теплоемкости образцов ионных жидкостей в кристаллическом и жидком состояниях. Что помешало определить калориметрическими методами теплоемкость метастабильного переохлажденного жидкого состояния?
2. Почему в работе не выполнялась оценка степени чистоты соединений методом фракционного плавления? Метод адиабатической калориметрии является надежным и высокоточным для этих целей.
3. В работе можно было бы получить зависимость стандартных термодинамических функций и термодинамических характеристик фазовых переходов от состава ионных жидкостей, в том числе с учетом имеющихся литературных данных.
4. В ряде случаев в диссертации и автореферате не указаны погрешности определения термодинамических и кинетических величин.
5. В работе выполнялась оценка кинетических параметров процессов, в частности, порядка реакции, константы скорости. Однако кинетических моделей, схем, механизмов процессов и обоснованного толкования не приводится.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Результаты исследований и их обсуждение представлены детально и в полном объеме. Содержание оппонируемой диссертации соответствует специальности 1.4.4 – физическая химия (химические науки), а именно следующим ее направлениям – 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, а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении

ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова. Диссертация 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.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,
декан химического факультета Национального исследовательского
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
Маркин Алексей Владимирович

31.01.2025

Контактные данные:

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена
диссертация: 02.00.04 – Физическая химия

Адрес места работы:

603022, Нижний Новгород, пр-т Гагарина, корп. 2.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Министерства науки и
высшего образования Российской Федерации

Тел.: +7(831)4623220, e-mail: markin@chem.unn.ru

Подпись Маркина А.В. 

Проректор по учебной работе 

Черных Е.Е.