

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Семавина Кирилла Денисовича «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)

Рукопись изложена на 174 страницах машинописного текста, включая 92 рисунка, 35 таблиц и списка цитируемой литературы из 141 наименования. Содержание работы представлено в форме: введение, обзор литературы, экспериментальная часть, собственные экспериментальные результаты и их обсуждение, заключение и приложение.

Ионные жидкости представляют собой подмножество органических солей с температурой плавления ниже 100°C и состоящие из подвижных органических катионов и органических или неорганических анионов. Ключевым свойством многих из этих соединений является термическая стабильность. Именно эта характеристика определяет основной интерес к ионным жидкостям при использовании их в различных областях науки и техники за последние 20–30 лет. Примеры высокотемпературных процессов с использованием ИЖ это катализ, электрохимические ячейки, электроосаждение, стационарные фазы в газовой хроматографии, смазочные материалы, растворение биомассы и адсорбция газов. Низкая термическая стабильность может привести к потере дорогостоящих ИЖ, а присутствие продуктов термического разложения в жидкой фазе может изменить физико-химические свойства раствора ИЖ. Поэтому, понимание термодинамических и кинетических процессов, протекающих в ионных жидкостях, при ее использовании является крайне необходимым для многих из этих приложений и любых будущих приложений, работающих при повышенных температурах. Однако изучение этих процессов обусловлено не только решением чисто практических вопросов, все эти вопросы интересны и важны для фундаментальной физической химии. Давление насыщенного пара и

энтальпии испарения, термического разложения, несомненно, относятся к основным физико-химическим свойствам ИЖ и, в частности, могут быть использованы для количественной оценки прочности межмолекулярных взаимодействий. В связи со сказанным тема работы **Семавина Кирилла Денисовича** «Термодинамические свойства и термическая устойчивость ионных жидкостей на основе 1-алкил-3-метилимидазолия представляется **актуальной, своевременной и научно значимой.**

Диссертационная работа может быть охарактеризована как чисто экспериментальная. Для решения поставленных задач, автором были использованы, главным образом, методы калориметрии, высокотемпературной масс-спектрометрии (ВТМС), масс-спектрометрии матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ), масс-спектрометрии с химической ионизацией при атмосферном давлении (ХИАД), масс-спектрометрии диссоциации, индуцируемой столкновениями (ДИС), и для решения некоторых частных задач – спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Во введении обозначена актуальность диссертационной работы, ее новизна, область практического применения, сформулированы цель и задачи исследования, перечислены объекты изучения. Указан вклад автора в выполненную работу.

В первой главе (**Литературный обзор**) диссертационной работы К.Д. Семавин уделил особое внимание методическим подходам при исследовании термодинамических параметров ионных жидкостей в настоящее время. Критический анализ большого количества работ по исследованию процессов парообразования ионных жидкостей на основе имидазола позволил автору сделать важный вывод, что этот процесс всегда сопровождается сублимацией и термолизом и для его строгого термодинамического описания необходимо использовать методы, в которых возможен контроль состава паровой фазы. Здесь же автор отмечает, что в литературе не так много работ, посвященных целенаправленному определению теплоемкости и расчету термодинамических функций ионных жидкостей. Наиболее интересная и важная часть этой главы

посвящена описанию зависимости термостабильности ИЖ от ее структуры. Автор отмечает, что анион оказывает существенное влияние на термостойкость ИЖ с катионом имидазолия и, в частности, определяет механизм термолиза. Если рассмотреть ИЖ с одинаковым катионом на основе имидазола, то их термическая устойчивость прямо коррелирует с нуклеофильностью аниона. Можно ожидать, что чем более выражено связывание катиона и аниона ИЖ, тем соединение более термически устойчиво. Увеличение длины алкильного заместителя в имидазольном кольце $[C_nClm]$, как правило, приводит к уменьшению термостойкости. Таким образом, состав/строение ИЖ определяет потенциально возможные пути ее разложения. В конце этого раздела диссертант делает вывод, что термическая стабильность – это характеристика, которая является управляемой, поскольку дизайн структуры ИЖ позволяет получать образцы с требуемыми параметрами термостабильности. В конце этой главы К.Д. Семавин показывает, что практически все «известные работы, связанные с исследованием кинетики разложения ИЖ, выполнены методом ТГА. При таком подходе нельзя учесть ни возможные различные пути термолиза, ни испарение, так как экспериментальные данные позволяют рассчитать лишь общую скорость потери массы ИЖ». Таким образом, одних лишь кинетических ТГА-исследований недостаточно для установления механизма термолиза ИЖ. Однако, в этой главе отмечается, что если удастся надежно установить состав газообразных продуктов разложения и измерить их давления, то в области начальных участков кинетических кривых (когда скорость постоянна), возможен расчет констант скоростей реакций. В рассматриваемой работе это было сделано для двух ИЖ, примеров подобных исследований в литературе не найдено.

Во второй главе диссертационной работы (**Экспериментальная часть**) приводятся характеристики четырех образцов ИЖ, исследованных в диссертационной работе. В достаточном объеме описаны основные методы исследования – вакуумная адиабатическая калориметрическая и высокотемпературная масс-спектрометрия.

Третья, основная глава диссертационной работы (**Результаты и обсуждение**), содержит достаточно подробное описание экспериментальной работы по исследованию термодинамических, термических и кинетических свойств ионных жидкостей на основе 1-алкил-3-метил имидазолия.

Научная новизна диссертационной работы не вызывает сомнений Семавин К. Д. впервые выполнил комплексное высокотемпературное масс-спектральное и калориметрическое исследование четырех ионных жидкостей:

хлорид 1-этил-3-метилимидазолия, хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия, метансульфонат 1-этил-3-метилимидазолия и метансульфонат 1-бутил-3-метилимидазолия. Автором впервые исследованы процессы парообразования перечисленных ионных жидкостей. Показано, что все эти процессы сопровождаются, главным образом, термолизом. Например, хлорид 1-алкил-3-метилимидазолия разлагается с образованием моноалкилимидазолов и хлоралканов. Собственные экспериментальные данные и квантовохимические расчеты, выполненные д.х.н. О.В. Дорофеевой, позволили диссертанту не только количественно охарактеризовать процессы термолиза, но и показать, что они, в отличие от испарения ионных пар, неравновесные. Интересные результаты получены Кириллом Денисовичем при изучении хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия. Установлено, что испарение/термолиз этой ИЖ сопровождается образованием новой ионной пары – 1-этил-2,3-диметилимидазолия, однако с ростом температуры происходит ее термолиз. Важно отметить, что процесс парообразования всегда сопровождался химическим анализом конденсированной фазы ионных жидкостей методами МАЛДИ, ХИАД, ЯМР, ДИС, которые показали его неизменность и равенство активности конденсированной фазы единице. Эти результаты позволили определить термодинамические параметры испарения молекул ионных пар, их энтальпии испарения и давления насыщенного пара. Интересно отметить, что анализ остатка испарения фазы 1-бутил-3-метилимидазолия выше перечисленными методами показал наличие в нем

новой имидазольной ионной пары с анионом $[\text{FeCl}_4]^{2-}$, малое содержание которой не снижает значение активности исследуемой фазы. Большой объем экспериментальных данных позволил сделать вывод, что метансульфонатные ионные жидкости термически более стабильны своих хлоридных аналогов. Это хорошо видно из экспериментов по длительному изотермическому испарению ионных жидкостей. Так, в процессе парообразования хлорид 1-бутил-3-метилимидазола в течение 70 часов при $T=423$ К парциальное давление молекул ионных пар уменьшилось почти на порядок, а парообразование метансульфонатного аналога при $T=463$ К в течение 94 часов протекает практически при неизменном парциальном давлении ионной пары. Данный результат по мнению диссертанта связан не с изменением (уменьшением) активности конденсированной фазы, а со степенью влияния реакций термолитического разложения на процесс испарения. Постоянство значений парциальных давлений позволило определить энтальпии испарения молекул метансульфонатных ионных пар по 2-му закону термодинамики. Значительное место в работе уделено кинетическому описанию неравновесных процессов термолитического разложения ионных жидкостей хлорид 1-этил-3-метилимидазолия и метансульфонат 1-этил-3-метилимидазолия. Кинетическое описание этих реакций проведено автором двумя способами. В первом, традиционном, расчет выполнен с использованием в качестве переменной степени конверсии, во втором подходе, скорости реакций оценены через потоки продуктов термолитического разложения и выражены через концентрацию ИЖ. Значительное место в работе уделено измерению теплоемкостей трех ионных жидкостей $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$ (8–370 К), $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]$, $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]$ (80–379 К) методом адиабатической калориметрии. Большой массив экспериментальных данных по значениям молярной теплоемкости этих ИЖ получен автором работы, а для $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$ предоставлен профессором О. Yamamuro (*University of Tokyo, Japan*). Температурные зависимости изобарной молярной теплоемкости были «сглажены» и использованы для расчета термодинамических функций. Здесь следует подчеркнуть, что все эти

результаты чрезвычайно важны при разработке различных технологий, в которых могут использоваться ионные жидкости.

Можно отметить и приведенные в работе данные по ДСК-анализу четырех ионных жидкостей.

Достоверность и обоснованность полученных результатов и выводов не вызывает сомнений, обусловлена большим объемом экспериментальных и расчетных исследований, использованием современного оборудования, применением комплексного подхода – изучения термодинамических и термических характеристик методами адиабатической, дифференциальной сканирующей калориметрий и высокотемпературной масс-спектрометрии.

Работа в целом производит впечатление **законченного, фундаментального исследования**, выполненного на высоком современном научном уровне и, несомненно, имеет хорошие прикладные перспективы.

По диссертационной работе имеется ряд замечаний и вопросов частного характера.

1. В тексте работы встречаются опечатки, неточности. Например, на стр. 124 говорится о величинах порядка реакций (37) и (38), но в тексте нет этих реакций, а есть уравнения Герца-Кнудсена (37.1, 37.2) и расчета общей степени конверсии ИЖ (38); на стр.121 приведен рис. 62, иллюстрирующий зависимости давлений продуктов термолиза метансульфоната этилметилимидазолия, а подпись к рисунку говорит о термолизе ИЖ [BuMIm][Ms]; на рис. 58 (стр. 113) перепутаны комментарии к разным частям рисунка.

2. В диссертационной работе К.Д. Семавин утверждает, что испарение и термолиз ионных жидкостей протекает независимо, что позволяет измерить равновесное давление насыщенного пара молекул ионных пар (стр.128), но на стр. 104 можно прочитать «...отмеченный спад давления вряд ли является следствием снижения активности ионных пар... Более реалистичным представляется подавление испарения из-за возрастающего с температурой

вовлечения ионных пар в реакции термоллиза и метилирования». Как следует понимать эти два, исключаящие друг друга, утверждения.

3. Процесс парообразования всех ИЖ, исследованных в этой работе, сопровождается сначала постоянством, а затем длительным падением парциального давления молекул ионных пар. Автор исследования никак не комментирует это явление, он только говорит, что состав конденсированной фазы ионных жидкостей по данным МАЛДИ, ХИАС, ЯМР не меняется и, следовательно, активность по этой причине остается постоянной и равной 1. Однако парциальное давление компонента в гомогенной системе является функцией состава системы. Рассматривал ли автор диссертации возможность «физического» взаимодействия ионной жидкости с материалом эффузионной камеры?

Однако отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку, безусловно **интересной и актуальной** работы. Результаты исследований и их обсуждение представлены детально и в полном объеме. В работе получены новаторские результаты, которые опубликованы в 5 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базе данных Web of Science, Scopus RSCI рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ. Содержание оппонируемой диссертации соответствует специальности 1.4.4. – физическая химия, 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. По **объёму проведенных**

исследований, значимости и глубине полученных результатов диссертационная работа **Семавина Кирилла Денисовича** соответствует всем требованиям, установленным Московским Государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода.

Таким образом, соискатель **Семавин Кирилл Денисович** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Официальный оппонент:
главный научный сотрудник,
доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией физических
методов исследования строения и
термодинамики неорганических соединений
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
Алиханян Андрей Сосович

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.04 – «Физическая химия»

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинский просп., 31, ФГБУН Институт общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Тел.: +7 (495) 952-07-87, e-mail: info@igic.ras.ru

Подпись сотрудника

31.01.2025