

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Иванова Михаила Юрьевича
«Исследование особенностей структурирования ионных жидкостей методом ЭПР»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических
наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Несмотря на наличие большого количества доступных соединений, постоянно ведётся поиск новых катализаторов, реакционных сред и растворителей для применения в химической технологии. Относительно новым классом химических веществ являются ионные жидкости (ИЖ) – расплавы солей, имеющие достаточно высокую температуру плавления (примерно до 100°C). ИЖ являются очень хорошими растворителями и остаются жидкими в широком диапазоне температур. Есть у них и другие полезные свойства, такие как негорючесть, низкое давление насыщенных паров, невысокая токсичность и другие. Таким образом, данные вещества являются перспективными с точки зрения так называемой «зеленой химии», области науки, направленной на минимизацию вреда экологии вследствие работы химических производств. Среди практических приложений ионных жидкостей наиболее перспективными являются катализ, биомедицина, энергетика. Свойства ионных жидкостей пока ещё мало изучены, в настоящий момент интенсивно исследуется их необычное фазовое поведение. Диссертация направлена на исследование гетерогенностей ИЖ при помощи различных подходов спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с использованием спиновых зондов. Хотя использование спиновых зондов является традиционным при исследовании диамагнитных веществ, ранее была опубликована лишь одна статья, посвящённая исследованию ИЖ методом ЭПР с временным разрешением (ВР ЭПР). Таким образом, **актуальность** диссертационной работы «Исследование особенностей структурирования ионных жидкостей методом ЭПР» не вызывает сомнения.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, результатов и выводов, списка используемых сокращений, списка литературы, включающего 169 источников, и благодарностей. Работа изложена на 131 странице машинописного текста, содержит 35 рисунков и 4 таблицы.

Во введении обосновывается актуальность исследования гетерогенностей ИЖ и возможности стационарной, импульсной, время-разрешенной ЭПР спектроскопии для решения таких задач.

Первая глава диссертации содержит четыре раздела. В первом дается обзор работ, посвященных ионным жидкостям. Описаны основные свойства ИЖ, такие как высокая термическая стабильность, высокая вязкость и ионная проводимость, низкое давление насыщенных паров, ИЖ хорошо растворяют органические соединения. Одним из ключевых свойств является гетерогенная структура ИЖ. Установлено, что в ионных жидкостях присутствуют структурные гетерогенности с размерами вплоть до ~100 нм. Ранее гетерогенности в ионных жидкостях были исследованы при помощи метода рентгеновского рассеяния, ядерного магнитного резонанса, молекулярной динамики, а также электронного парамагнитного резонанса. Поскольку спектры ЭПР нитроксильных спиновых зондов чувствительны к скорости вращательной диффузии, можно определить микровязкость ионной жидкости. Оказалось, что она значительно меньше макровязкости.

Было предположено, что данное явление обусловлено образованию мицеллообразных структур вокруг молекулы-гостя в ионной жидкости. В заключение автор рассматривает особенности ИЖ на основе С2-метилированного имидазолия. Замена протона на метильную группу в С2 позиции значительно влияет на свойства ИЖ, увеличивая, например, вязкость и температуру плавления.

Второй раздел посвящен описанию основ метода стационарного ЭПР. Поскольку спектр ЭПР нитроксильного радикала чувствителен к скорости его вращательной диффузии, стационарный ЭПР с применением нитроксильных зондов является удобным методом для исследования гетерогенностей ИЖ. Автором подробно рассмотрен вид спектров стационарного ЭПР нитроксильных радикалов в различных режимах вращения зонда и приведены примеры исследования гетерогенностей как при комнатной температуре, так и в стеклообразных ИЖ.

В третьем разделе описываются основы метода ЭПР с временным разрешением. Данные ВР ЭПР представляют собой массив кинетик сигнала парамагнитного отклика системы после лазерного импульса при различных значениях внешнего магнитного поля. До работ автора была опубликована только одна статья по исследованию гетерогенностей ИЖ методом ВР ЭПР, в качестве молекулы-зонда использовалась молекула тетрафенилпорфирина цинка (ZnTPP) в фотовозбужденном триплетном состоянии. Поскольку возможны специфические взаимодействия зонда с растворителем, диссертант считает необходимым использовать различные зонды для исследования гетерогенностей ИЖ. Приведены свойства тетрафенилпорфирина цинка (ZnTPP), а также фуллерена С₆₀ и его производных. Указаны характерные параметры спин-гамильтониана данных зондов и показаны типичные спектры ВР ЭПР.

В четвертом разделе описываются основы импульсной ЭПР спектроскопии и её возможности для исследования гетерогенностей ИЖ. Показано, что измеряя время фазовой релаксации в различных областях спектра ЭПР спинового зонда можно судить о параметре либраций $L(T)$. Стохастические молекулярные либрации – малоугловые колебания молекулы-зонда – приводят к более эффективной релаксации в областях спектра, отличных от канонических ориентаций. Приведены выражения для вычисления параметра либраций, а также показаны типичные температурные зависимости параметра либраций для спиновых зондов в органических растворителях.

Таким образом, на основании проведенного анализа диссертантом сделано заключение о том, что комплексное использование различных методов спектроскопии ЭПР позволяет решить поставленные задачи по исследованию гетерогенностей в ИЖ.

Вторая глава диссертации посвящена описанию используемых спиновых зондов и ионных жидкостей, методам приготовления образцов и условиям проведения экспериментов для стационарного, импульсного и время-разрешенного ЭПР.

В третьей главе приведены результаты исследования гетерогенностей в ИЖ на основе катионов имидазолия и пиридина при помощи стационарного ЭПР. Были проанализированы спектры нитроксильного радикала ТЕМРО-D₁₈ выше и ниже температуры стеклования (диапазон температур 130-300 К). Установлено, что молекулы зонда делятся на две фракции, отличающиеся типом движения – диффузионно вращающиеся и иммобилизованные. Фракции сосуществуют в широком диапазоне температур (~160-260 К). В процессе фазового перехода «стекло-жидкость» скорость вращательной диффузии увеличивается, в то время как доля фракции неподвижных

радикалов постепенно исчезает. При этом, как отмечает автор, по данным дифференциальной сканирующей калориметрии фазовый переход осуществляется в температурном диапазоне менее ~ 10 К. Для диффузионно вращающихся молекул зонда были определены значения микровязкости в рамках модели Стокса-Эйнштейна-Дебая, которые оказались существенно ниже значений для макровязкости. Подобное отличие было объяснено диссертантом специфической организацией молекул растворителя вокруг спинового зонда.

Глава четыре диссертации посвящена изучению методом ВР ЭПР спектроскопии гетерогенностей в ИЖ на основе катионов имидазолия при помощи зондов различной природы. Были проанализированы спектры и кинетики ВР ЭПР в широком диапазоне температур (100-300 К). Глава состоит из трёх разделов, в первом из которых приведены результаты для С2-протонированных ИЖ и триплетного зонда ZnTPP. Было показано, что существует две фракции молекул ZnTPP. Спектр одной фракции характеризуется интенсивными и узкими пиками для канонических ориентаций и более быстрой релаксацией поляризации ($T_1 \sim 1.5$ мкс при 100 К). Спектр второй фракции имеет форму одиночной широкой линии и более длительные времена продольной релаксации ($T_1 \sim 25$ мкс при 100 К). Автор делает заключение о том, что часть зондов ZnTPP, характеризующаяся большим временем продольной спиновой релаксации, находится в низкотемпературных мицеллоподобных полостях ИЖ. При этом изотропная форма линии обусловлена диффузионным вращательным движением молекулы зонда.

Во втором разделе представлены результаты исследования влияния метилирования в позиции С2 катиона имидазолия на структурные гетерогенности ИЖ с использованием зонда ZnTPP. В этом случае суммарный спектр ВР ЭПР также представляет из себя суперпозицию из двух спектров. Спектр в виде выраженных узких канонических пиков характеризуется длительными временами релаксации спиновой поляризации ($T_1 \sim 35$ мкс при 100 К), в то время как более изотропный спектр более короткими временами ($T_1 \sim 2$ мкс при 100 К). В случае С2-метилованных ИЖ удалось получить температурную зависимость доли медленно релаксирующей фракции зондов, которая линейно уменьшается до нуля при комнатной температуре. Автор делает вывод о том, что существует два типа микроокружения молекул зонда ZnTPP в С2-метилованных ИЖ, при этом вид спектра ВР ЭПР может быть объяснён моделью малоуглового либрационного движения молекулы ZnTPP.

Третий раздел посвящён исследованию гетерогенностей в ИЖ с использованием других зондов – фуллерена C_{60} и его производной РСВМ (Phenyl-C61-butyric acid methyl ester). Были тщательно проанализированы кинетики и спектры ВР ЭПР зонда РСВМ, поскольку данный зонд обладает большей растворимостью по сравнению с C_{60} . Установлено, что наблюдается тенденция к трансформации спектра в изотропную форму на больших временах задержки, что является признаком вращения или псевдовращения зонда. Автор считает, что можно предположить образование мицеллообразных полостей вокруг молекулы-гостя.

В пятой главе диссертации представлены результаты по исследованию характера либрационных движений различных зондов (нитроксильных и тритильных радикалов) в ИЖ на основе катионов имидазолия и пиридина. Либрации начинают проявляться при более низких температурах по сравнению с диффузионным движением (уже при температурах 50-80 К), таким образом, метод импульсного ЭПР дополняет методы

стационарной и время-разрешенной ЭПР спектроскопии. Показано, что в области температур 80-150 К параметр либраций примерно на два порядка больше по сравнению с органическими растворителями. Автор делает вывод о том, что молекулы зондов, вероятно, локализованы в неполярных областях низкой плотности, образованных алкильными цепями катионов ИЖ. В отличие от органических растворителей, для ИЖ была обнаружена область аномального падения либраций в области ~140-200 К. Причем на примере нитроксильного радикала N1 и тритильных радикалов (OX063D, DBT) показано, что температурная зависимость параметра либраций не изменяется от природы зонда. Было сделано предположение о том, что в области аномального падения параметра либраций происходит специфическая перестройка ИЖ, и часть зондов оказывается в области повышенной плотности ИЖ, а часть зондов в области пониженной плотности. Последние испытывают диффузионное движение и не регистрируются импульсным ЭПР, зато наблюдаются как диффузионно вращающиеся при помощи стационарной ЭПР спектроскопии.

Научная новизна работы Иванова М.Ю. заключается в комплексном использовании возможностей различных методов ЭПР – стационарного, импульсного, с временным разрешением. Данные методы дополняют друг друга, что позволило изучить движение различных молекул зондов в ИЖ на различных временных шкалах и в широком диапазоне температур.

Методом стационарного ЭПР впервые установлено, что в ИЖ на основе катионов имидазолия и пиридина молекулы зонда делятся на два типа, иммобилизованные и диффузионно вращающиеся. В процессе фазового перехода «стекло-жидкость» доля иммобилизованных зондов плавно уменьшается до нуля в температурном окне ~100 К.

Методом импульсного ЭПР впервые установлено, что для ИЖ на основе катионов имидазолия и пиридина параметр либраций примерно на два порядка выше по сравнению с органическими растворителями в области температур 80-150 К. Предположено, что данное явление объясняется локализацией молекул зонда в неполярных областях низкой плотности, образованных алкильными цепями катионов ИЖ. Обнаружена температурная аномалия в ИЖ в области температур ~150-200 К, когда параметр либраций уменьшается с увеличением температуры. Диссертант предположил, что часть зондов оказывается в областях повышенной плотности, а часть зондов в областях пониженной плотности, при этом последние зонды испытывают вращательную диффузию и не наблюдаются импульсным ЭПР.

Разработаны подходы ВР ЭПР спектроскопии с использованием фотовозбужденных триплетных зондов для исследования гетерогенностей ИЖ. Результаты, полученные методом ВР ЭПР спектроскопии, подтверждают тенденцию образования мицеллообразных полостей алкильными хвостами катионов вокруг атомов зонда в ИЖ.

Достоверность результатов основана на использовании современных физических методов исследования подвижности молекул зонда, в результате чего получены взаимодополняющие результаты, которые находятся в согласии с результатами других авторов и способствуют более глубокому изучению гетерогенностей в ИЖ. Материалы диссертации прошли апробацию на 6 международных и российских конференциях и опубликованы в 7 научных статьях в высокорейтинговых журналах, рекомендованных ВАК.

Практическая значимость работы

Исследование гетерогенностей ИЖ важно с точки зрения приложений в катализе, когда структурные особенности нано- и микро-размеров могут создавать эффект клетки, причем выбор растворителя и температуры позволит контролировать параметры протекающих процессов. Тенденция к образованию мицеллоподобных структур вокруг молекул зонда в ИЖ свидетельствует о том, что, возможно, в некоторых случаях замороженные ИЖ могут использоваться для моделирования биологических сред.

Результаты диссертационной работы М.Ю. Иванова представляют интерес для таких организаций, как Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН (г. Новосибирск), Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН (г. Новосибирск), Институт химической физики РАН (г. Москва), Химический факультет Московского государственного университета (г. Москва), Новосибирский государственный университет (г. Новосибирск), а также для других организаций, специализирующихся на изучении свойств ИЖ.

По тексту диссертации следует сделать **следующие замечания**.

1. В диссертации встречаются опечатки и ошибки, так, на странице 49, по-видимому, C относится к поле-независимым вкладам, на странице 73, вероятно, речь идёт об увеличении времени релаксации при понижении температуры и увеличении микровязкости. Также, для рисунков 31, 32, 33 не указано, какие именно зонды использовались при исследовании либраций в ИЖ.

2. В диссертации было использовано большое количество разнообразных ИЖ. Для облегчения чтения диссертации, возможно, стоило привести таблицу с основными свойствами ИЖ, например, температурой стеклования, значением макровязкости и т.д. Например, температуру стеклования $[C_{10}mim]BF_4$ в тексте диссертации найти так и не удалось.

3. На рисунках (например, Рис. 16, 19, 25) наблюдается разброс точек, но не указаны погрешности экспериментальных данных. Автор не обсуждает погрешности и не указывает, сколько раз он воспроизводил эксперименты.

4. В разделе 4.4.1, посвящённом исследованию гетерогенной структуры ИЖ с помощью триплетного фуллерена C_{60} и его производной РСВМ, при обсуждении релаксации спиновой поляризации диссертант указывает, что «достаточно большое время (~ 100 мкс) определяется влиянием СВЧ мощности, искусственно укорачивающим наблюдаемую кинетику», при этом влияние СВЧ мощности на спектры и кинетику спада поляризации фотовозбужденного триплетного состояния зонда нигде ранее (и далее) не обсуждаются.

5. Хотя используемые в ВР ЭПР экспериментах зонды достаточно хорошо изучены, у автора диссертации была возможность более подробно описать их оптические свойства. От этого диссертация только бы выиграла.

Указанные замечания не снижают научной значимости и общей положительной оценки диссертационной работы, выполненной на высоком экспериментальном уровне. Диссертационная работа М.Ю. Иванова на тему «Исследование особенностей структурирования ионных жидкостей методом ЭПР» является завершённой научно-квалификационной работой, в которой разработаны подходы для изучения гетерогенностей ИЖ в широком диапазоне температур методами стационарного, импульсного и время-

разрешённого ЭПР. Автореферат достаточно полно и правильно отражает содержание диссертации.

Диссертация М.Ю. Иванова соответствует паспорту специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества. Выводы диссертации обоснованы и не вызывают сомнения. Диссертационная работа соответствует требованиям пункта №9 Положения ВАК о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 г., а ее автор Иванов Михаил Юрьевич заслуживает присуждение ему степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Официальный оппонент

Комаровских Андрей Юрьевич

кандидат физико-математических наук

специальность 02.00.04 – физическая химия

старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования газовых сред

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

630090, Россия, г.Новосибирск, проспект ак. Лаврентьева, д.3

Тел. 8(383)3309515,

Электронная почта: komarovskikh@niic.nsc.ru

26.03.2020

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Комаровских А.Ю. заверяю

Ученый секретарь ИНХ СО РАН

д.х.н.



О.А.Герасько