

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу 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.

Методы спектроскопии ЭПР широко используются для определения локальной структуры и динамических эффектов парамагнитных центров в различных типах материалов: в твердых телах, в жидкостях, в биологических объектах, на поверхности раздела фаз и т.п. В том случае, если исследуемые объекты не обладают собственным парамагнетизмом эффективным инструментом для изучения подобных данных является метод спиновых зондов. В этом случае необходимую информацию об исследуемом объекте получают изучая характеристики введенных в нее парамагнитных зондов. Ионные жидкости (ИЖ) – относительно новый и интенсивно исследуемый в последнее время класс веществ перспективных для использования в качестве эффективных растворителей для процессов «зеленой химии» и синтеза функциональных материалов для разнообразных областей их использования. Важной характеристикой, отвечающей за свойства ионных жидкостей, является наличие у них способности к структурной самоорганизации на нано уровне, результатом которой является наличие микрогетерогенностей, определяющих многие характеристики ИЖ при их взаимодействии с растворяемыми веществами. Развитие оригинальных подходов с использованием методов спектроскопии ЭПР к изучению микро- и нано- гетерогенных структур в ИЖ является основной целью диссертационной работы. В этой связи ее актуальность не вызывает сомнений.

Диссертация общим объемом 131 страница состоит из введения и пяти глав, включающих: главу 1, посвященную обзору литературы по физико-химическим свойствам и методам характеристики гетерогенной структуры ИЖ, а также по методическим особенностям использования стационарных и импульсных методик ЭПР для исследования подобных систем; главу 2 с подробным изложением используемых в работе экспериментальных методик и образцов; главы 3, 4 и 5 содержащие изложение полученных экспериментальных результатов с заключением к каждой главе; результаты и выводы; список литературы из 169 наименований и благодарности. Работа содержит 35 рисунков и 4 таблицы.

Во введении обоснованы актуальность работы, выбор объектов и методов исследования, сформулированы постановка задачи и цели исследования, приведены

выносимые на защиту положения, сведения об апробации работы, личном вкладе соискателя и краткое описание диссертации.

Первая глава диссертации является литературным обзором, состоящим из четырех частей. В первой части приведен анализ публикаций о строении и физико-химических свойствах ИЖ, описаны методики, используемые для исследования их гетерогенной структуры, отмечены особенности формирования стеклообразного состояния ИЖ и представлены данные о физико-химических свойствах C2-метилированных ИЖ, являющихся одним из объектов исследования в диссертационной работе. Во второй части приведен обзор основ метода стационарного ЭПР, его использования для изучения нитроксильных радикалов и моделирования их спектров. Проведено обсуждение имеющейся литературы об исследовании подвижности различных типов парамагнитных зондов в ИЖ. В третьей части обзора приведены сведения об основах метода ЭПР с временным разрешением, особенностях используемых в экспериментах молекул в триплетном состоянии, в том числе молекул фуллерена C₆₀ и его производных, дан подробный анализ литературы по изучению гетерогенной структуры ИЖ, близко относящейся к теме диссертационной работы. В четвертой части обзора приведен анализ литературы об основах импульсной спектроскопии ЭПР и использовании этого метода для получения информации о молекулярной либрации спиновых зондов.

Вторая глава посвящена описанию используемых в работе экспериментальных методик, характеристике используемых в работе спиновых зондов и ионных жидкостей, а также методическим особенностям приготовления образцов для стационарных и импульсных ЭПР экспериментов, описаны особенности методики приготовления образцов для экспериментов ЭПР с временным разрешением. Достаточно подробно описана экспериментальная установка на базе спектрометра ЭПР Bruker E580, включающая в себя криостат и систему контроля температуры с возможностью облучения образца в резонаторе спектрометра.

Третья глава посвящена использованию стационарного ЭПР для изучения эффектов гетерогенности в ИЖ. Существенной особенностью выполненного исследования является использование широкого диапазона температур, позволившее изучать динамику спиновых зондов при температурах и выше и ниже температуры стеклования. Это позволило изучить влияние фазовых переходов на характер гетерогенностей в исследованной ИЖ. Интересна использованная в работе методика «шоковой заморозки» образца, весьма вероятно, позволяющая фиксировать геометрию структур, характерных для жидкого состояния исследуемой ИЖ. Интересен приведенный в этой главе результат о существовании достаточно широкого температурного окна для перехода всех молекул зонда из фракции,

отвечающей твердому растворителю, в жидкую фракцию. Основным выводом по этой главе о том, что существенное различие микро- и макро- вязкости является проявлением гетерогенной природы для исследованной ИЖ логичен и хорошо аргументирован.

Глава 4 состоит из трех частей. В первой для исследования гетерогенностей в ИЖ был использован метод ЭПР с временным разрешением (ВР ЭПР). В качестве парамагнитного зонда в этих экспериментах использовалась молекула фотовозбужденного тетрафенилпорфирина цинка (ZnPp) из анализа изменения времен жизни которого можно получать информацию о свойствах растворителя. В работе впервые проведено исследование температурной зависимости кинетик ВР ЭПР для этого зонда в трех ИЖ и трех стандартных растворителях. Проведенные эксперименты и анализ полученных результатов позволили автору сделать обоснованные выводы о существенных различиях в динамике этого зонда в ИЖ и обычных растворителях. Было установлено, что в ИЖ наблюдаются несколько типов структур, включающих в себя молекулу ZnPp и существенно различающихся временами релаксации спиновой поляризации и видом спектра ВР ЭПР. Можно согласиться с автором в том, что существенное по сравнению с обычными растворителями увеличение времени жизни спиновой поляризации этого зонда в ИЖ является проявлением различий в микроокружении молекулы зонда. Во второй части метод ВР ЭПР с использованием той же молекулы зонда ZnPp был использован для изучения формирования гетерогенностей в ИЖ с С2-метилированным катионом имидазолия. Введение метильной группы во второе положение имидазолинового кольца катиона ИЖ, судя по литературным данным, сильно изменяет их физико-химические свойства. В этой связи достаточно естественно проведенное в работе исследование влияния С2-метилирование на условия появления гетерогенностей и их свойства в сравнении с ранее описанной ИЖ. Основным результатом сравнительного исследования таких систем можно считать предположение о различных масштабах скоростей и амплитуд движений молекулы зонда в С2-протонированных и С2-метилированных ИЖ. В третьей части этой главы в качестве зонда для экспериментов с ВР ЭПР были выбраны молекулы триплетного фуллерена С60 и его производной РСВМ. Особенностью этой молекулы является плохая растворимость в большинстве ИЖ. Достичь необходимой для проведения экспериментов концентрации и зарегистрировать спектр ВР ЭПР автору удалось только для ИЖ с длинной алкильной цепью катиона. Можно согласиться с основным выводом по этому разделу о том, что анализ данных, полученных с использованием имеющих различные размеры и форму зондов ZnPp и производной фуллерена РСВМ, свидетельствует о том, что они предоставляют непротиворечивую информацию о наличии гетерогенностей в исследуемых ИЖ. Эти зонды имеют существенно различные размеры и форму. Поэтому они дополняют

друг друга при получении информации о масштабах и свойствах гетерогенностей в исследуемых системах.

В пятой главе продемонстрированы возможности диагностики гетерогенностей в ИЖ с использованием методов импульсной спектроскопии ЭПР. Эти методы с использованием в качестве зондов нитроксильных радикалов успешно дополняют ранее использованные методы стационарного ЭПР и ВР ЭПР для получения информации о характере движений зонда в стеклообразной матрице в низкотемпературной области. Такие движения, как правило, носят характер либраций. Следует отметить, что методы импульсного ЭПР позволили изучить либрационные движения в условиях, когда в стационарном ЭПР наблюдаются «неподвижные» спектры ЭПР. Следует отметить приведенный в этой главе достаточно неожиданный результат об уменьшении подвижности зонда с повышением температуры при температурах ниже температуры стеклования ИЖ.

Наиболее важными и новыми результатами, полученными в диссертационной работе Иванова М.Ю. являются:

1. Методические подходы к использованию методов спектроскопии ЭПР (стационарный ЭПР, ВР ЭПР, импульсный ЭПР) к получению информации о свойствах гетерогенностей в ИЖ и их возможных структурах.
2. Обнаружение с использованием этих методов существенных различий в микро- и макроскопической вязкости для ИЖ в широком интервале температур. Полученные результаты сравнительных исследований динамики спиновых зондов в ИЖ и обычных растворителях.
3. Обнаружение структурных аномалий для ИЖ вблизи температуры стеклования, обусловленное подавлением молекулярной подвижности с ростом температуры. Обнаруженный феномен не наблюдается для обычных стекол и, наиболее вероятно, связан с наноразмерными структурными перестройками в ИЖ.

Следует особо подчеркнуть серьезное методическое значение работы. Разработанные автором подходы достаточно универсальны и могут использоваться для изучения других систем, содержащих ИЖ.

По работе возникло несколько замечаний:

1. Не очень понятно, какой смысл вкладывает автор в процедуру «шоковой заморозки» образца. В каком случае можно рассчитывать на сохранение структурных элементов жидкости в таком процессе и какими независимыми экспериментами это можно было бы подтвердить?

2. В какой степени зонды можно считать инертными по отношению к рассматриваемым процессам возникновения гетерогенностей в ИЖ и каковы доказательства того, что они не инициируют сами протекание таких процессов.
 3. Это, вероятно, опечатка на стр.106 – не указано обозначение параметра либраций.
- Указанные замечания не снижают общую высокую оценку диссертационной работы.

Название работы соответствует ее содержанию, автореферат и опубликованные статьи правильно и полно отражают содержание диссертации. Основные материалы диссертации опубликованы в виде 7 статей в высокорейтинговых журналах. Результаты работы прошли апробацию в виде 6-ти докладов на международных и российских конференциях.

По моему мнению, автор диссертационной работы продемонстрировал, что он является сформировавшимся исследователем, способным ставить и решать значимые научные задачи в области химической физики и смежных областях науки.

Считаю, что диссертационная работа «Исследование особенностей структурирования ионных жидкостей методом ЭПР» отвечает критериям п.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Иванов Михаил Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент
Володин Александр Михайлович
доктор химических наук
специальность 02.00.15 – химическая кинетика и катализ
ведущий научный сотрудник лаборатории исследования нанокристаллических катализаторов и сорбентов
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К.Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН)
630090, Россия, г.Новосибирск, пр.акад. Лаврентьева, д.5
Тел. 8(383)3269421,
Электронная почта: volodin@catalysis.ru
Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

27.03.2020

Подпись А.М.Володина заверяю:
Ученый секретарь Института катализа, д.х.н.



Козлов Д.В.