

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Академик М.П. Егоров

16.03.2020
№ 12104-114/2171-01



« 16 » марта 2020 года

Отзыв ведущей организации

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук 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.

Работа Иванова М.Ю. посвящена исследованию закономерностей формирования гетерогенностей в различных имидазолиевых ионных жидкостях с использованием разработанного подхода на основе комбинации методов стационарной, импульсной, и время-разрешенной спектроскопии ЭПР.

Ионные жидкости в настоящее время всё более активно применяются в промышленной и лабораторной практике в виду их уникальных свойств, таких как термостабильность, высокая вязкость, низкое давление насыщенных паров, ионная проводимость, а также способность к самоорганизации, как в чистом виде, так и в смеси с различными веществами. Подобная особенность поведения ионных жидкостей широко используется при создании новых функциональных материалов, разработке агентов доставки лекарств, также она находит применение в катализе и органическом синтезе. Несмотря на то, что нано-структурирование ионных жидкостей является одним из ключевых свойств, открывающих широкие перспективы для практического использования этих материалов, на данный момент не достигнуто глубокое понимание природы нано-структурирования и свойств образующихся гетерогенностей. К настоящему времени при помощи компьютерных методов молекулярной динамики, а также при помощи методов дифракции и рассеяния получено большое количество информации о гетерогенности в ионных жидкостях. В то же время в последнее десятилетие идёт активная разработка микроскопических и спектроскопических подходов к исследованию нано- и микроструктуры ионных жидкостей, а также многокомпонентных систем на их основе. В настоящей диссертационной работе представлено развитие подходов для исследования гетерогенностей в ионных жидкостях, заключающихся в использовании комплекса экспериментальных техник на основе ЭПР-спектроскопии, которая позволяет получать специфическую информацию о структуре ионных жидкостей, а

также о характере взаимодействия ионных жидкостей и молекул-гостей с использованием набора спиновых зондов. В связи с этим **актуальность** диссертационной работы Иванова М.Ю. не вызывает сомнений.

Структура диссертационной работы является традиционной. Работа состоит из введения, пяти глав, результатов и выводов, а также списка цитируемой литературы, насчитывающего 169 наименований. Работа изложена на 131 странице машинописного текста, содержит 35 рисунков и 4 таблицы.

Во **введении** представлено обоснование актуальности темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, приведены научные положения, выносимые на защиту, продемонстрирована научная и практическая значимость проведённых исследований, отмечен личный вклад соискателя, а также исчерпывающе описаны формы представления работы научному сообществу в виде публикаций статей в высокорейтинговых научных изданиях и представления докладов на крупных международных и российских научных конференциях.

Первая глава работы представляет собой обзор литературы, в котором собраны базовые сведения о строении и основных физико-химических свойствах ионных жидкостей, а также о достигнутом к настоящему времени прогрессу в исследовании гетерогенности ионных жидкостей. Кроме того, в рамках данного обзора приведено описание основных принципов используемых методов ЭПР-спектроскопии, и представлены примеры их использования для исследования ионных жидкостей. Собранные в результате обзора литературы материалы позволили автору определить конкретные актуальные научные проблемы, на которых и было сфокусировано исследование в рамках диссертационной работы.

Во **второй главе** приведено описание используемых материалов, оборудования и экспериментальных методик, что позволяет составить исчерпывающее представление об исследуемых объектах и особенностях проведения измерений.

Третья глава, как и последующие главы диссертации, посвящена описанию и обсуждению полученных экспериментальных данных. Так, в данной главе приводятся результаты исследования гетерогенностей ионных жидкостей с использованием стационарного ЭПР и спиновых зондов на основе нитроксильных радикалов. В результате математической обработки серии спектров, полученных для ряда ионных жидкостей при различных температурах, показано, что наблюдаемые спектры являются суперпозицией спектров двух подансамблей нитроксильных радикалов: иммобилизованные радикалы, окруженные жесткой матрицей ионной жидкости и мобильные радикалы, локализованные в подвижной фракции ионной жидкости. Показан плавный переход одной фракции в другую при изменении температуры, а также проанализирована зависимость мировязкости исследованных сред от температуры. На основании полученных данных было сделано предположение о специфической организации молекул ионных жидкостей вокруг зонда, что является проявлением их гетерогенной природы.

В **четвёртой главе** акцент сделан на применение метода ЭПР-спектроскопии с временным разрешением с использованием фотовозбужденных триплетных молекул

для наблюдения гетерогенностей в ионных жидкостях различной структуры. На примере молекулы-зонда ZnTPP показано формирование различных микроокружений зонда в среде ионных жидкостей, что проявляется в появлении нескольких фракций ZnTPP, обладающих разными временами релаксации спиновой поляризации и разными формами спектров. На основании полученных данных было сделано предположение об образовании мицеллоподобных полостей в ионных жидкостях. В продолжении главы описано достаточно интересное наблюдение о влиянии C2-метилирования ионных жидкостей на поведение молекулы ZnTPP. Так, в C2-протонированных ионных жидкостях наблюдалось интенсивное вращательное движение зонда на микросекундной шкале, тогда как в C2-метилированных ионных жидкостях реализовывалась модель малоуглового либрационного движения молекулы ZnTPP. Завершается глава описанием результатов, полученных при применении другого типа зондов – фуллерена C₆₀ и его производного PCBM. В данной части исследования наглядно продемонстрировано, что использование PCBM в качестве зонда позволяет получить информацию о локальном микроокружении в ионной жидкости, которая не противоречит той, что была получена с использованием ZnTPP. Таким образом, показано, что эти зонды предоставляют аналогичный тип информации, но при этом могут плодотворно дополнять друг друга в различных исследованиях, поскольку имеют разную химическую природу и размеры.

Пятая глава посвящена описанию применения метода импульсного ЭПР для исследования гетерогенной структуры ионных жидкостей в стеклообразном состоянии путём анализа стохастических либраций спинового зонда. В результате проведённых экспериментов было показано, что стёкла ионных жидкостей включают наноразмерные гетерогенности низкой жесткости и плотности, а молекулярная подвижность в данных гетерогенностях существенно выше, чем в типичных органических стёклах. Крайне примечательной находкой, сделанной в данной части исследования, является обнаружение структурной аномалии в серии ионных жидкостей вблизи температур стеклования, которая проявляется в подавлении молекулярной подвижности с ростом температуры. Такое нетипичное поведение было объяснено структурными перестройками в двух подансамблях системы «зонд - ионная жидкость», наблюдаемых в экспериментах, описанных в предыдущих главах.

Данные, представленные в пяти главах работы, а также **результаты и выводы**, сформулированные в завершающей части диссертации, позволяют судить о несомненной **научной новизне и оригинальности работы**. Обоснованность и достоверность полученных в работе результатов и сделанных выводов не вызывает вопросов.

Безусловную **практическую значимость** результаты работы имеют для создания новых типов высокоэффективных химических, в частности, каталитических систем для проведения реакций в нано-реакторах, сформированных путём самоорганизации среды. Обнаруженная и описанная возможность контроля структуры такой среды за счёт изменения температурных параметров системы является неоспоримым преимуществом для её использования в дальнейшем. Кроме

того, материалы работы могут служить методическим базисом для исследователей, работающих в области структурных исследований ионных жидкостей, а также спектроскопии ЭПР самоорганизующихся сред.

По тексту и содержанию работы можно сделать следующие замечания:

1. На основании анализа спектров ЭПР с временным разрешением для зонда ZnTPP в C2-протонированных и C2-метилованных ионных жидкостях был сделан вывод о различных механизмах релаксации спинового зонда в этих типах ионных жидкостей, однако предположения о структурных факторах, обуславливающих данный эффект, встречаются в тексте лишь вскользь. Чем могут быть вызваны столь заметные различия в динамике ZnTPP и как это согласуется с имеющимися литературными данными по эффекту C2-метилирования?

2. Полученные сведения о характере гетерогенностей в исследованных ионных жидкостях позволили автору предложить модели локализации различных спиновых зондов в среде структурированной ионной жидкости, при этом в модели на Рисунке 21 схематично изображен лишь один тип окружения, а на Рисунке 34 два типа окружения разделены знаком «+», хотя в реальности они сосуществуют в одной и той же среде и могут быть образованы одними и теми же молекулами ионной жидкости. Не подвергая сомнению справедливость использования условных обозначений и схем для графического представления полученных результатов, стоит отметить, что факт нано-гетерогенности среды следовало отразить в явном виде, как это было сделано, например, на Рисунке 30.

3. В тексте работы присутствует ряд неточностей в терминах, номенклатуре и обозначениях, используемых при описании различных органических соединений. 1-алкил-2,3-диметилимидазолий обозначен как «1-алкил-3-биметилимидазол» (стр. 25); 1-этил-3-метилимидазолий – как «1-этил-3-имидазола» (стр. 25), тетрафторборат-анион назван «тетрафлюороборат» (стр. 25). На стр. 51 встречается фраза «C₆₀ и его производная», хотя следует употреблять термин «производное». Поскольку на Рисунке 12 алкильные заместители в ионных жидкостях обозначены условно как C_nH_{2n+1}, то и сокращаться названия таких ионных жидкостей должны как [C_nmim], [C_nmmim] и [C_nPy] вместо [Bmim], [Bmmim] и [BuPy], соответственно.

Следует отметить, что существенных замечаний по проделанной работе и ее оформлению нет, а все отмеченные недостатки не носят принципиального характера и не умаляют несомненной ценности диссертационной работы.

На основании всего вышеизложенного можно сделать **заключение** о том, что диссертационная работа Иванова Михаила Юрьевича является законченным научным исследованием, имеющим важное прикладное научное и практическое значение. Основные результаты работы изложены в 7 публикациях в ведущих рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК. Материалы диссертации были представлены на международных и российских научных конференциях.

Таким образом, диссертационная работа Иванова Михаила Юрьевича «Исследование особенностей структурирования ионных жидкостей методом ЭПР» по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства Российской Федерации № 355 от 2 апреля 2016 года), а автор работы, Иванов Михаил Юрьевич, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Отзыв на диссертационную работу заслушан и утвержден на научном семинаре отдела структурных исследований ИОХ РАН (протокол № 03-01 от 10 марта 2020 года).

Кандидат химических наук по специальности
02.00.03 – Органическая химия,
старший научный сотрудник отдела
структурных исследований
ИОХ РАН

Кашин Алексей Сергеевич

Академик РАН,
доктор химических наук по специальности
02.00.03 – Органическая химия,
руководитель отдела
структурных исследований
ИОХ РАН

Анаников Валентин Павлович

12 марта 2020 года

119991, Москва, Ленинский проспект, 47; Тел. 8-499-137-29-44;
e-mail: a.kashin@ioc.ac.ru (Кашин А.С.), val@ioc.ac.ru (Анаников В.П.).
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ
РАН).

Подписи к.х.н. А.С. Кашина и академика РАН, д.х.н. В.П. Ананикова заверяю:

Ученый секретарь ИОХ РАН,
кандидат химических наук
12 марта 2020 года



Коршевец Ирина Константиновна