

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор ФГБОУ ВО Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, д.т.н., профессор

Демидов А.В.

«21» 03 2016 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе Коротковой Екатерины Николаевны «Электропроводность и термодинамические характеристики ассоциации двух ионных жидкостей в ацетонитриле и диметилсульфоксиде и закономерности нагрева растворов микроволновым излучением», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — физическая химия.

Диссертационная работа Коротковой Е.Н. выполнена на кафедре общей и неорганической химии ФГБОУ ВО Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, известной в нашей стране и за рубежом своими фундаментальными исследованиями в области физической химии растворов.

На протяжении десятилетий учеными этой кафедры были развиты положения, которыми пользовались исследователи в качестве основополагающих представлений о поведении электролитов и неэлектролитов в воде и неводных растворителях. Как правило, эти работы отличает высокий уровень экспериментальных измерений, что обеспечивает получаемым данным достоверность и пригодность для их использования в самых строгих справочниках. Особое место в работах кафедры занимают работы, которые направлены на получение термодинамических характеристик растворов, имеющих непреходящее значение для теории и практики.

Работа Коротковой Е.Н., выполненная в условиях мощной научной школы, представляет несомненный интерес. Прежде всего, считаем нужным отметить, в

диссертации изучена электропроводность с последующим расчетом термодинамических характеристик ассоциации ионных жидкостей в органических растворителях с использованием микроволновой активации. На кафедре теоретической и прикладной химии нашего университета в последние десять лет активно изучаются ионные жидкости (ИЖ), а также широко используется микроволновая активация при синтезе органических соединений.

ИЖ и их физико-химические свойства представляют, прежде всего, научный интерес и вместе с тем они уже нашли технологическое применение в разных направлениях, особенно для растворения природных полимеров. К сожалению, сведения об их физико-химических свойствах чрезвычайно бедны. Для активного же использования ИЖ чрезвычайно важно знать их ион-молекулярное состояние в растворах. Они одновременно являются растворителями и электролитами, растворенными в этих растворителях. Исследование электропроводности ИЖ от температуры, а также выявление их поведения в ацетонитриле (АН) и диметилсульфоксиде (ДМСО) не только восполнит сведения о них, но и позволит понять их поведение при практическом применении, например, данные об ассоциации ИЖ важны при использовании их в качестве растворителей.

Перечисленное однозначно позволяет считать, что представленная работа в качестве диссертации **актуальна** по ее постановке и полученным физико-химическим характеристикам.

Поскольку в нашей лаборатории «Физической химии растворов природных полимеров» работы по использованию ИЖ проводятся более десяти лет, нам хорошо известны публикации по изучению физико-химических свойств ИЖ и растворов в них. Можно считать однозначно, что Коротковой Е.Н. **впервые** найдены термодинамические характеристики ассоциации тригексилтетрадецилфосфоний бис {{трифторметил}}сульфонил}имида (ИЖ-1) и 1-бутил-3-метилпиридиний хлорида (ИЖ-2) в АН и ДМСО и установлены закономерности изменения удельной электропроводности концентрированных растворов этих ИЖ. Микроволновое (МВ) излучение также до сих пор не применялось для установления связи между скоростью поглощения энергии МВ излучения и диэлектрическими свойствами растворов. В диссертации представлены надежные

данные, которые уверен будут включены в справочники и **использованы** в лабораториях, изучающих системы, содержащие ИЖ. **Выводы** работы основаны на полученных результатах и **объективны** без спекуляций.

Диссертация изложена на 129 страницах, в ней 35 таблиц с включением первичных данных, 67 рисунков, проанализировано 157 источников отечественной и зарубежной литературы. Основной текст изложен в четырех главах.

Введение, стр. 4-7, в нем имеются те позиции, которые рекомендованы ВАК РФ.

Обзор литературы на стр. 8-47. В обзоре приведены сведения, имеющие прямое отношение к диссертации.

Считаем необходимым обратить внимание на параграф 2.1.2 «Некоторые результаты исследований электропроводности и термодинамических параметров» на стр. 12-18. Таких работ слишком мало и для их анализа нужна высокая квалификация при систематическом изучении этих свойств растворов. Это тем более важно при анализе данных по электропроводности и ассоциации ионных жидкостей и их растворов, стр. 18-28.

Не так давно, примерно двадцать лет, стали активно изучать взаимодействие микроволнового излучения с веществом, стр. 37-42 и его использование в химии и химической технологии, стр. 42-45.

Характеристика объектов изучения и методика экспериментов изложена на стр. 48-72. Здесь важно было показать возможность расчета термодинамических ассоциации, стр. 54-56. В самых лучших традициях кафедры общей и неорганической химии ФГБОУ ВО Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева подробно изложена оценка погрешностей измерений на стр. 70-72, что в результате позволяет судить о **надежности** представленных данных.

На стр. 73-110 анализируются полученные сведения о поведении изученных систем.

В целом характеризуя диссертацию Коротковой Е.Н., считаем возможным отметить:

Впервые определена электропроводность разбавленных и концентрированных растворов ионных жидкостей (ИЖ) тригексилтетрадецилфосфоний бис{(трифторметил)} сульфонил} имида (ИЖ-1) и 1-бутил-3-метилпиридиний хлорида (ИЖ-2) в ацетонитриле и диметилсульфоксиде (ДМСО). Значения удельной проводимости всех исследованных неводных растворов ИЖ рассчитывали с учетом частотной зависимости (в интервале частот 0,5 — 10 кГц) измеряемого сопротивления R_{Σ} . Данная процедура отличается при обработке полученных кондуктометрических данных от работ подобного направления.

На основе кондуктометрических исследований разбавленных растворов определены термодинамические характеристики ассоциации ИЖ. Показано, что в ацетонитриле и ДМСО исследованные ИЖ являются слабо ассоциированными электролитами. Впервые получены значения энтальпий ΔH^0 (кДж/моль) и энтропий ΔS^0 (Дж/моль·К) ассоциации ионных жидкостей в ацетонитриле и диметилсульфоксиде.

Обобщены результаты измерений удельной проводимости концентрированных растворов ИЖ. Получены уравнения, позволяющие с погрешностью не более 5 % оценивать их удельную проводимость в широком интервале концентраций и температур.

Исследование поглощения энергии микроволнового излучения растворов ИЖ-2 в ацетонитриле и диметилсульфоксиде, а также в некоторых водных растворах электролитов и неэлектролитов на частоте 2455 МГц выполнено впервые. Изучена зависимость скорости высокочастотного нагревания растворов от их состава. Показано, что максимальная скорость поглощения энергии микроволнового излучения имеет место в растворах с наибольшей высокочастотной проводимостью. В результате анализа полученных данных определены оптимальные условия высокочастотного облучения исследованных растворов и установлена связь скорости поглощения энергии микроволнового излучения с диэлектрическими свойствами растворов.

В качестве некоторых замечаний и пожеланий хотелось бы отметить:

В диссертации приведены термодинамические характеристики ассоциации растворов ионных жидкостей и погрешности их определения. Не указано, каким образом определялась погрешность расчетных величин (констант, энтальпий и

энтропий ассоциации). Приведена лишь ошибка измерения удельной проводимости растворов.

На стр. 74 диссертации отмечается, что удельная проводимость имидазольных ИЖ значительно выше исследованных в работе ИЖ. Желательно объяснить этот результат. Обусловлено ли высокое значение проводимости диссоциацией ИЖ или меньшим значением вязкости?

В экспериментальной части указано, что концентрированные растворы исследованных ионных жидкостей готовились весовым методом и содержание ИЖ в растворе выражено в моль на кг растворителя (молярная концентрация). При обсуждении полученных зависимостей проводимости от состава используется молярная концентрация. В работе нет методики определения плотностей исследованных растворов и таблиц экспериментальных данных.

Завышена, на наш взгляд, точность определения энтальпии ассоциации в ДМСО (табл. № 4.3). Из приведенных в табл. 4.2 данных следует, что константа ассоциации 1-бутил-3-метилпиридиний хлорида в пределах погрешности $\pm(3,2 - 3,9)$ не зависит от температуры.

Обнаружена важная закономерность: в приведенных координатах все экспериментальные значения проводимости концентрированных растворов ионных жидкостей укладываются на единую кривую (рис. 4.24, 4.25). Объяснения этому нет.

Высокочастотная проводимость (ВЧ ЭП) исследуемых водноорганических смесей при увеличении содержания неэлектролита проходит через максимум. В работе также нет объяснения существованию максимума ВЧ ЭП в этих смесях. Связано ли наличие этого экстремума с процессами, протекающими в водноорганических растворах?

Представленную диссертационную работу следует считать в качестве законченного исследования в соответствии с теми задачами, которые поставил перед собой автор. В ней на современном научном уровне выполнены сложные экспериментальные исследования, что позволяет оценить высокий профессиональный уровень соискателя, ее способность на основе глубоких знаний физики и химии поведения изученных систем сделать объективные выводы. Результаты работы представляют несомненный интерес для научного осмысления поведения сложных си-

стем в области физической химии растворов. Они представляют интерес для лабораторий и кафедр ряда университетов в России и за рубежом. Это надежные справочные данные, а так же полезные при технологическом применении ИЖ.

Диссертационная работа Е.Н. Коротковой «Электропроводность и термодинамические характеристики ассоциации двух ионных жидкостей в ацетонитриле и диметилсульфоксиде и закономерности нагрева растворов микроволновым излучением» отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, а ее автор, Короткова Екатерина Николаевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Автореферат диссертации и публикации отражают основное содержание диссертации. Диссертация написана грамотным физико-химическим языком с хорошим построением предложений, так что читается легко с четким и понятным изложением сложных обобщений. Это возможно когда автор владеет материалом в совершенстве. Грубых ошибок и опечаток не обнаружено.

Отзыв обсужден на заседании кафедры теоретической и прикладной химии, протокол № 5 от 18 марта 2016 года

Доктор химических наук, профессор федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», зав. кафедрой теоретической и прикладной химии, засл. деятель науки РФ.

Новоселов Н.П.

