

«УТВЕРЖДАЮ»
Заместитель директора по НИР
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института химии растворов
Российской академии наук
доктор химических наук, профессор

А.М. КОЛКЕР
ноября 2015 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу
БЕЛОВА АЛЕКСЕЯ ВЛАДИМИРОВИЧА

«Термодинамические характеристики растворения и ионной ассоциации трех ионных жидкостей в ацетонитриле, изопропанолe и их смесях с водой»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность темы диссертационной работы А.В. Белова определяется тем, что изучение особенностей строения растворов электролитов, природы ионной сольватации и ассоциации в индивидуальных и смешанных растворителях является на сегодняшний день одним из основополагающих вопросов в развитии теории жидкого состояния и относится к числу наиболее важных задач, представляющих интерес для интенсивно развивающихся высокоэффективных технологий. Особое значение приобретает исследование возможности применения «классических» (или феноменологических) теоретических представлений для описания состояния растворов на основе ионных жидкостей (ИЖ) – солей имидазолия, пиридиния, пиперидиния, пирролия, пирролидиния, гуанидиния, пиперазиния, тиазолия и др., относящихся, в соответствии с принципами экологически безопасной химии, к так называемым «зеленым растворителям». Вследствие своей преимущественно ионной природы ИЖ обладают уникальным набором свойств – пренебрежимо малым давлением паров, относительно невысокой вязкостью, высокой электро- и теплопроводностью, термической устойчивостью, малой токсичностью и отсутствием воспламеняемости.

К настоящему времени в литературе описано уже более 500 жидкостей такого рода. Из-за своей полярности ИЖ являются весьма эффективными и избирательными растворителями для широкого ряда органических, неорганических и полимерных материалов, что позволяет осуществлять технологически ориентированный подбор жидких сред с сольватирующей способностью, необходимой для проведения прогнозируемых химических процессов с переносом заряда. ИЖ успешно используются во многих отраслях современной технологии, в частности, в качестве электролитов, катализаторов или ингибиторов реакций, разделяющих

агентов в процессах экстракции, ректификации и абсорбции, жидких кристаллов, полимер-гелевых мембран, стационарных фаз для хроматографии и др.

Для широкомасштабного и успешного применения ИЖ необходимы интенсивные и систематические исследования физико-химических и термодинамических свойств как самих этих жидкостей (в индивидуальном состоянии), так и растворов на их основе. В контексте таких исследований важное место отводится информации, получаемой из сопоставления свойств ИЖ-содержащих растворов и растворов «традиционных» электролитов. Однако имеющиеся в литературе сведения по этим вопросам либо весьма малочисленны и противоречивы, либо относятся к значениям, полученным с большой погрешностью. Далеки от решения и проблемы, связанные с установлением природы доминирующего влияния катиона или аниона ионной жидкости на процесс сольватации последней.

В представленной диссертации указанные проблемы наглядно отражены и рассмотрены пути их решения на основе термодинамического подхода, построенного на сравнительном анализе молярных энтальпийных характеристик растворения и разбавления исследованных ИЖ, а также традиционных электролитных систем в растворителях различной природы. Кроме того, в рамках модели равновесия в растворе между ионами и ионной парой одного вида определены параметры (энтальпии и константы) ионной ассоциации исследуемых ИЖ.

Новизна полученных А.В. Беловым результатов и выводов не вызывает сомнений. Автором исследования впервые получены надежные данные по молярным энтальпийным характеристикам растворения и разведения растворов трех ИЖ – трифторметансульфоната 1-бутил-3-метилимидазолия ($[C_4mim]OTf$ или ИЖ-1), бис(трифторметилсульфонил)амида 1-бутил-3-метилимидазолия ($[C_4mim]NTf_2$ или ИЖ-2) и бис(трифторметилсульфонил)амида 1-бутил-3-метилпиридиния ($[C_4mpy]NTf_2$ или ИЖ-3) – в воде, ацетонитриле и изопропанолe, а также в смесях указанных органических растворителей с водой при 298,15 К. В рамках модели равновесия в растворе между ионами и ионной парой одного вида впервые определены термодинамические характеристики ионной ассоциации в исследованных жидких системах. Проведено сопоставление изменений термохимических характеристик сольватации исследованных ИЖ с таковыми для солей тетра-*N*-алкиламмония и галогенидов щелочных металлов в процессе переноса этих соединений из индивидуальных растворителей в смешанные. Установлены закономерности влияния ионного строения и сольватирующей способности компонентов раствора ИЖ на процесс их взаимодействия с образованием сольватоккомплексов. Выводы, полученные из анализа экспериментальных данных, носят нетривиальный характер и, несомненно, обладают необходимыми элементами новизны.

Основные результаты научных исследований А.В. Белова прошли успешную апробацию на международной конференции по химической термодинамике, двух

международных конгрессах по химии и химической технологии, а также на молодежной конференции, и опубликованы в виде трех статей в «Журнале физической химии» (входящем в перечень ВАК РФ) и в соответствующих сборниках тезисов докладов на конференциях.

Диссертация изложена на 81 странице и в соответствии с общепринятым построением состоит из введения, трех глав (включающих в себя обзор литературы, экспериментальную часть и обработку данных с обсуждением полученных результатов), основных результатов и выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка цитируемой литературы из 110 наименований; содержит 9 рисунков и 39 таблиц.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее конкретные цели, проанализирована научная новизна и практическая значимость решаемых соискателем задач.

Целью работы, как нового этапа развития исследований в области термохимии ИЖ и их растворов, явилось определение стандартных термодинамических характеристик растворения трех ИЖ ($[\text{C}_4\text{mim}]\text{OTf}$ или ИЖ-1, $[\text{C}_4\text{mim}]\text{NTf}_2$ или ИЖ-2 и $[\text{C}_4\text{mpy}]\text{NTf}_2$ или ИЖ-3) в воде, ацетонитриле (АН), изопропаноле (ИП) и смесях АН – вода и ИП – вода при 298,15 К. В задачи исследования входило измерение интегральных энтальпий растворения ИЖ и энтальпий разбавления их растворов в указанных индивидуальных и смешанных растворителях для нахождения стандартных молярных энтальпий растворения ИЖ и термодинамических характеристик ионной ассоциации, а также сопоставление полученных термодинамических характеристик растворения и сольватации (по функциям переноса) ИЖ и традиционных электролитов. Для решения поставленных задач автором применены современные калориметрические методы определения энтальпийных характеристик растворения электролитов и разведения их растворов в изотермических условиях. Полученные в результате прецизионных измерений и используемых автором методик величины явились гарантом высокой надежности и достоверности представленных в работе данных и выводов на их основе.

Первая глава диссертации (литературный обзор), занимающая 24 страницы, посвящена всестороннему анализу особенностей строения и физико-химических свойств ИЖ, их сольватации и ассоциации в молекулярных жидких средах, а также методам определения термодинамических характеристик ионной ассоциации и стандартной энтальпии растворения ИЖ. Показано, что ионная природа жидкой фазы и своеобразие физико-химических свойств ИЖ или RTIL (*room temperature ionic liquid*) обусловлены несимметричностью строения ионов и пространственной изолированностью их зарядов, препятствующих организации кристаллической структуры соединения в целом, а также электростатическими взаимодействиями. Важное место уделено описанию влияния донорно-акцепторной природы растворителя на «эффективность» сольватируемости катионов и анионов ИЖ, а также способов определения констант и энтальпий их ассоциации. В главе

весьма квалифицированно мотивирован выбор калориметрического метода для определения указанных параметров ассоциации (по данным об энтальпиях разбавления) и стандартной энтальпии растворения в качестве единственно возможного для получения необходимой информации о поведении изучаемых ИЖ в растворах. Автор диссертации А.В. Белов при написании литературного обзора проявил глубокие познания в данной области исследований; обзор критичен и лаконичен по содержанию и представляет самостоятельный научный интерес.

Вторая глава (экспериментальная часть) занимает 23 страницы диссертации и вмещает в себя анализ характеристик подготовленных для исследований ИЖ и растворителей, подробное описание конструкции калориметрической установки, методик и результатов измерения энтальпийных характеристик растворения ИЖ и разбавления их растворов. Следует отметить усилия диссертанта, направленные на повышение точности измерения энтальпийных эффектов. С этой целью измерения проводились при помощи калориметра с изотермической оболочкой, имевшего термометрическую и тепловую чувствительности соответственно $\sim 8 \cdot 10^{-6}$ К/мм и 0.006 Дж/(мм шкалы записывающего прибора). Важное место автор уделит способам контроля качества подготовленных для опытов реактивов и оценке погрешностей измерений энтальпийных характеристик растворения и разведения, подчеркивая при этом хорошее сходство собственных «калибровочных» результатов с надежными литературными данными.

Заключительная **третья глава (обработка результатов измерений и обсуждение полученных данных)**, состоящая из 14 страниц, в первой ее части (разделы 3.1 и 3.2) посвящена подробному описанию методик определения термодинамических характеристик ионной ассоциации исследованных ИЖ с последующим анализом полученных данных, а также процедуры вычисления стандартных молярных энтальпийных характеристик процесса растворения ИЖ в воде, АН, ИП и смесях АН – вода и ИП – вода различного состава. Внимание диссертанта акцентировано прежде всего на обоснованности применения математических моделей на основе второго приближения теории Дебая-Хюккеля, предложенных ранее С.Н. Соловьевым с соавторами (ссылка [102] в диссертации) для нахождения энтальпийных характеристик процессов разбавления и диссоциации/ассоциации электролитов. При этом следует отметить, что весь полученный экспериментальный материал достаточно корректно обработан в рамках представлений об одностадийном механизме ассоциации во всем исследованном диапазоне концентраций ИЖ. При расчете стандартных энтальпий растворения ИЖ постулировалось, что в растворе симметричного электролита (со средней концентрацией 0.002 – 0.004 моль/кг) допускается присутствие только свободных ионов и ионных пар, а концентрационная зависимость энтальпийных эффектов растворения имеет нулевой наклон. **Во второй части главы (раздел 3.3)**

проанализированы зависимости энтальпий растворения исследованных ИЖ в смесях АН – вода и ИП – вода от состава растворителя. Подчеркивается, что отвечающие функциям переноса энтальпийные характеристики сольватации ИЖ в указанных растворителях в целом аналогичны таковым для тетра-*N*-алкиламмониевых солей. Иными словами, ИЖ ведут себя в растворах как традиционные электролиты. Здесь необходимо подчеркнуть, что изложенные в и главе 3 экспериментальные результаты и выводы в целом следует расценивать как большое научное достижение диссертанта.

Автором досконально изучены возможные пути решения задачи, касающейся калориметрического определения термодинамических характеристик растворения и ионной ассоциации ИЖ в водных, органических и водно-органических средах различной молекулярной природы. На основе впервые измеренных при 298,15 К энтальпий растворения трех ИЖ ([C₄mim]OTf, [C₄mim]NTf₂ и [C₄mpy]NTf₂) в воде, АН, ИП и смесях, содержащих соответственно 20, 50 и 80 мол.% неводного компонента, определены стандартные энтальпийные характеристики данного процесса. Концентрационные зависимости этих характеристик показывают наличие экстремальных проявлений в областях с преобладающим содержанием как воды (область максимума), так и органического растворителя (область минимума или максимума), что обусловлено структурными особенностями сравниваемых смешанных растворителей. Исходя из результатов измерения при 298,15 К энтальпий разбавления названных ИЖ в воде, АН и в эквимолярной смеси воды с ИП, а также результатов моделирования равновесия между ионами и ионной парой, установлен факт удовлетворительного описания указанных растворов на основе представлений об одностадийном механизме ионной ассоциации во всем исследованном диапазоне концентраций ИЖ. Заслуживает внимания и обнаруженный автором факт более выраженной зависимости энтальпийных характеристик растворения ИЖ от природы аниона. Причем, особенно заметно это проявляется в данных по энтальпиям переноса и разностям между энтальпиями переноса ионных пар.

Значимость для науки и производства результатов, полученных автором диссертации состоит в том, что показана принципиальная возможность применения теоретических подходов, используемых при изучении традиционных электролитных систем, также и для анализа растворов ИЖ в индивидуальных и смешанных растворителях различной молекулярной природы. При этом основными факторами, определяющими процесс образования растворов подобного рода, являются особенности строения ИЖ и сольватирующая способность растворителя. Полученные в работе экспериментальные и рассчитанные величины являются справочным материалом и могут быть использованы как при термодинамическом описании процессов в растворах ИЖ, так и в технологических расчетах применительно ко многим отраслям современной промышленной индустрии.

Замечания по работе.

1. В тексте диссертационной работы, начиная с ее целей, научной новизны и практической значимости (стр. 4-6) и заканчивая обсуждением результатов и основными выводами (стр. 67 и 68), многократно упоминаются словосочетания «сольватационные характеристики ИЖ», «особенности сольватации ИЖ», «определяющие факторы процесса сольватации» и т.п. Однако сольватационные характеристики ИЖ (как стехиометрической смеси ионов) в работе напрямую не рассматривались. Корректнее было бы говорить об изменении энтальпийной характеристики процесса сольватации при переносе ИЖ из одного растворителя (индивидуального или смешанного) в другой – например, на основании данных, приведенных в таблицах 3.8 – 3.11 (стр. 66).

2. В экспериментальной части диссертации:

- на стр. 31 отмечено, что в работе использовались обезвоженные образцы ИЖ и органических растворителей, однако отсутствует описание методики заполнения ими ампул и реакционного сосуда;
- на стр. 36 указано, что снятие показаний с диаграммной ленты в калориметрическом опыте выполнялось через 40 секунд. Вместе с тем отсутствует важная информация о количестве отсчетов температуры в главном периоде опыта и о длительности главного периода опыта в целом;
- на стр. 37 отмечено, что при проверке надежности работы калориметрической установки были использованы данные по стандартам в термохимии растворения и разведения, взятые из справочника «Термические константы веществ» под редакцией В.П. Глушко (М.: ВИНТИ, 1982). Однако эти сведения принято считать устаревшими. Более точные данные по указанным стандартам содержатся в рекомендациях комиссии ИЮПАК (*D.G. Archer, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1999, Vol. 28, P. 1-17; I. Wadsö, R.N. Goldberg, Pure Appl. Chem. 2001, Vol. 73, P. 1625-1638*);
- на стр. 38 указано, что «калориметрический сосуд имел примерно равное заполнение, близкое к 85% от максимального». Напрашивается вопрос: почему бы не увеличить заполнение калориметрического сосуда для уменьшения эффекта конденсации растворителя из оставшегося в сосуде свободного объема (?);
- на стр. 42-44 и 47-53 в таблицах 2.10 – 2.12 и 2.17 – 2.22, соответственно, приведены только усредненные значения молярности растворов, хотя калориметрические измерения в работе производились, по крайней мере, при трех различных концентрациях ИЖ в растворе.

3. В обсуждении результатов диссертационной работы на стр. 59-60 указано, что константы и энтальпии ассоциации для всех ИЖ в водных растворах приняты равными $21,3 \pm 1,5$ и $19,9 \pm 1,2$ кДж/моль, соответственно. Однако такое допущение автором никак не обосновывается. В этой связи возникает вопрос: если в ацетонитриле и его смесях с водой

имеет место дифференциация констант и энтальпий ассоциации в зависимости от природы ИЖ (согласно данным таблицы 3.3 на стр. 59), то почему такой эффект отсутствует в изопропаноле и смесях этого спирта с водой (таблица 3.4 на стр. 59)? Исходя из этого, достоверность данных в таблице 3.4 вызывает сомнение.

4. Обозначения термохимических величин (энтальпийных характеристик растворения, сольватации, разбавления и ассоциации) по всему тексту диссертационной работы, а также в списке условных обозначений на стр. 69 не соответствуют общепринятым (по рекомендации ИЮПАК) в физикохимии и термодинамике растворов (см., например, в *Mills I., Cvitas T., Homann T. et al. Quantities, units and symbols in physical chemistry*; 2nd ed. Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1993, 167 p.; *Ewing M.B., Lilley T.H., Olofsson G.M. et al. Standard quantities in chemical thermodynamics: fugacities, activities and equilibrium constants for pure and mixed phases (IUPAC recommendations)*, Pure Appl.Chem. 1994, Vol. 66, № 3, P. 533-552).

5. Наконец, несмотря на то, что работа в целом хорошо оформлена и содержит мало орфографических и стилистических ошибок, в тексте иногда встречаются «досадные оплошности». В частности, если в диссертации (на стр. 6) указано, что автором опубликовано две статьи (из перечня ВАК) и двое тезисов докладов, то в автореферате (стр. 4) эти цифры возрастают до трех в обоих случаях. Кроме того, на стр. 60 отмечено, что экспериментальные величины энтальпии растворения ИЖ приведены в таблицах 2.15 и 2.16, однако в этих таблицах (на стр. 46) сообщаются данные по энтальпиям разбавления ацетонитрилом растворов ИЖ-2 и ИЖ-3.

Высказанные замечания не снижают ценности основных научных положений защищаемой диссертации. В целом следует отметить, что полученные автором результаты и выводы весомы и, несомненно, являются существенным вкладом в термодинамику растворов ионных жидкостей. Диссертация представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Работа написана хорошим и ясным для понимания языком в сжатой и лаконичной форме, хорошо оформлена и содержит мало орфографических и стилистических ошибок.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы. Полученные А.В. Беловым результаты и разработанные на их основе подходы обладают несомненными признаками *новизны и высокой научной значимости*. Сформулированные соискателем выводы могут быть использованы для решения научных и прикладных задач в вузах и научно-исследовательских организациях: Химфак МГУ им. М.В. Ломоносова, СПбГУ, Казанский (Приволжский) федеральный госуниверситет, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН (г. Нижний Новгород), ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), ИХР им. Г.А. Крестова РАН (г. Иваново), ИГХТУ (г. Иваново), Университет Квинс (Белфаст, Великобритания: *Queen's University of Belfast*). Полученные

значения стандартных энтальпий растворения, а также энтальпийных характеристик и констант ионной ассоциации исследованных электролитных систем могут быть также рекомендованы для включения в базу данных (*Standard Reference Database*) по термофизическим и термодинамическим свойствам Национального института стандартов и технологии (*NIST*, Чикаго, Иллинойс, США).

Таким образом, можно констатировать, что автор диссертации является хорошим экспериментатором и имеет высокий уровень теоретической подготовки. Полученные В.А. Беловым экспериментальные данные и предложенные термодинамические подходы можно рассматривать как *решение задачи, имеющей существенное значение для физикохимии растворов ионных жидкостей с различной структурной организацией ионов*. По своему объему, актуальности, новизне и значимости полученных результатов для науки и современных технологий диссертационная работа А.В. Белова на тему: «Термодинамические характеристики растворения и ионной ассоциации трех ионных жидкостей в ацетонитриле, изопропаноле и их смесях с водой» соответствует критериям, установленным пунктом 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, а ее автор, **Белов Алексей Владимирович**, заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Автореферат соответствует структуре диссертации и вместе с публикациями полно отражает ее содержание.

Отзыв рассмотрен и обсужден на заседании постоянно действующего научного семинара «Физическая химия растворов» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН), протокол № 15 от 03.11.2015 г.

Ведущий научный сотрудник Объединенного физико-химического центра растворов Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН и Ивановского государственного химико-технологического университета,
доктор химических наук
по специальности 02.00.04-физическая химия

Д.В. БАТОВ

Старший научный сотрудник Лаборатории растворов неэлектролитов и биологически активных веществ Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
кандидат химических наук
по специальности 02.00.04-физическая химия наук

Е.В. ИВАНОВ

153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1
Тел.: +7(4932)351859; +7(4932)385020
E-mail: evi@isc-ras.ru, batov@isuct.ru

